

# 濃尾平野西濃地域における地下水中 へのヒ素の溶出メカニズム

西澤 貴樹<sup>1\*</sup>・加藤 雅彦<sup>2</sup>・堀 晶子<sup>3</sup>・佐藤 健<sup>4</sup>

<sup>1</sup>岐阜大学 工学部生産開発システム工学専攻 (〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1),  
岐阜県東部広域水道事務所 (〒505-0003 岐阜県美濃加茂市山之上町2500)

<sup>2</sup>岐阜大学助教 工学部 (〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1)

<sup>3</sup>岐阜大学工学部 (〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1)

<sup>4</sup>岐阜大学教授 工学部 (〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1)

\* E-mail: nishizawa-takaki@pref.gifu.lg.jp

濃尾平野南西部の第1礫層地下水で水道水質基準を超えて検出されるヒ素について、平野南西部の海津市の堆積物及び地下水中にヒ素が検出されない平野北西部の養老町の堆積物を用いて、水、フミン酸溶液及び硝酸カルシウム溶液でのヒ素の抽出試験を行い溶出メカニズムを考察した。

その結果、海津市の第1礫層上位の濃尾層堆積物中の酸化鉄に吸着しているヒ素が、第1礫層地下水へのヒ素溶出に影響を与えていると考えられた。また、DOCとの競合による堆積物からのヒ素の脱離、或いはDOCとの溶存有機物複合態の形成によるヒ素溶出促進によって濃尾層からのヒ素溶出が定常的に生じ、地下水へヒ素が溶出すると考えられた。また、海津市の地下水中のカルシウムイオン濃度が低いことも地下水中のヒ素濃度が高い要因のひとつと推察された。

**Key Words :** arsenic, calcium ion, DOC, groundwater, iron oxide, Nobi Plain

## 1. はじめに

濃尾平野西濃地域の一部の地下水からは、自然由来と考えられるヒ素が検出されている。平成22年度の岐阜県公共用水域及び地下水の水質調査によると、西濃地域の井戸15地点中7地点で0.015～0.054 mg/Lと水道水質基準0.01 mg/Lを超えるヒ素が検出されている<sup>1)</sup>。ヒ素を含む地下水は、主に平野南西部の深度50～80 mの第1礫層(以下「G<sub>1</sub>」という)にみられる。その上位には、粘土、シルト又は砂からなる不透水層が厚く堆積しており、G<sub>1</sub>は、地表からの水の混入のほとんどない被圧地下水となっている。この地下水の涵養域である平野北西部ではヒ素の検出はみられないこと、平野南西部一帯の広範囲にヒ素の検出があることから、地層堆積物と地下水との相互反応により、地層中に含まれるヒ素が溶出することが、地下水でのヒ素検出の要因であると考えられる。

水道水質基準を超えるヒ素が検出される同様な事例は、大阪平野、熊本平野、仙台平野等で報告され、高槻市で0.060 mg/L<sup>2)</sup>、熊本市で0.066 mg/L<sup>3)</sup>、仙台市で0.040 mg/L<sup>4)</sup>

のヒ素が検出されている。バングラデシュから西インド州に広がるベンガル平野では、WHOの指標値0.01 mg/Lの数十倍と高濃度のヒ素に汚染された地下水の飲用により深刻な被害が発生している<sup>5)</sup>。

ヒ素溶出のメカニズムについては、ベンガル平野の事例を中心に解明が進んでいる。これまでの報告によると、地下水への溶出の原因となるヒ素は、バングラデシュ、熊本平野、仙台平野等では、フェリハイドライトやゲーサイト等の酸化水酸化鉄に含まれ<sup>2,4,6-8)</sup>、西インド州及び大阪平野高槻市では、黄鉄鉱等の硫化物に含まれていると考えられている<sup>9,10)</sup>。その他にも、有機物<sup>11)</sup>、カオリナイト、イライト等<sup>12)</sup>にもヒ素は吸着して存在するとされている。

この中でも、酸化水酸化鉄に含まれるヒ素が、還元環境下で溶出するとの考えが現在では広く支持されている<sup>13)</sup>。この他にも、地下水のpH<sup>8)</sup>、炭酸水素イオン<sup>14)</sup>、溶存有機物<sup>15)</sup>及びリン酸イオン<sup>9)</sup>がヒ素の溶出に影響を与えるとの報告がある。

このようにヒ素溶出の原因となる地層や溶出要因は、

地域によって異なっており、濃尾平野において詳細に検証した事例はない。そこで本研究では、濃尾平野のヒ素が検出される地点のボーリングサンプルを用いて、各種溶出試験を行うことにより、ヒ素の溶出メカニズムを考察した。

## 2. 実験方法

### (1) 堆積物のサンプリング

地下水にヒ素が検出される平野南西部の海津市G<sub>1</sub>の上位には、濃尾層と呼ばれる層が20 m程の厚さで堆積している。濃尾層は、最終氷河期以降の小温暖期に海水面が小さな変動を繰り返した時期に堆積したもので砂・シルトの互層からなり、有機物を多く含み、よく締まっており、G<sub>1</sub>とともに沖積層基底をなす地層である。さらに濃尾層上位には、南陽層と呼ばれる粘土層が30 m程の厚さで堆積している(図-1)。このように、G<sub>1</sub>は濃尾層及び南陽層に隔てられており、地表水のG<sub>1</sub>への混入はほとんどなく<sup>17)</sup>、G<sub>1</sub>地下水へは、G<sub>1</sub>及びG<sub>1</sub>に接する濃尾層下部の堆積物からの溶出の影響が大きいと考えられた。

そこで、下記のヒ素の溶出試験等には、ヒ素が検出される平野南西部の海津市で中部地方整備局木曽川下流河川事務所が平成21年12月1日～4日に掘削したもののうち、G<sub>1</sub>(深度65～66 m)及びその上位の濃尾層(深度59 m)の堆積物並びに比較のため、ヒ素の検出のない平野北西部の養老町で中部地方整備局岐阜国道事務所が平成22年3月26日～27日に掘削したものうち、G<sub>1</sub>(深度26～28 m)及びその上位の南陽層(深度22～23 m)の堆積物を用いた。なお、平野北西部においては、堆積環境の違いにより濃尾層の堆積はみられず、G<sub>1</sub>の上位が南陽層となっている。

堆積物サンプルは、それぞれ風乾し、2 mmで篩別し試験に用いた。

### (2) 堆積物の全ヒ素量及びヒ素溶出量等

#### a) 全ヒ素量及び全鉄量<sup>18),19)</sup>

各層の堆積物0.25 gに14.5 M硝酸5 mLと12 M塩酸2 mLの混合液を加え、マイクロウェーブ(MDS-2000, CEM)で10分間分解した後、上澄み液を0.45 µmメンブレンフィルター(セルロース混合エステルタイプ, ADVANTEC)でろ過した。ろ液のヒ素濃度を水素化物発生-誘導結合プラズマ発光分光装置(ULTIMA2, 堀場)で、鉄濃度を誘導結合プラズマ発光分光装置(ULTIMA2, 堀場)で測定した。

#### b) ヒ素等の溶出量

各層の堆積物2 gに超純水20 mLを加え、室温で24時間振とうした。a)と同様に上澄み液を0.45 µmメンブレンフィルターでろ過した後、ろ液のヒ素濃度を誘導結合プラズマ質量分析装置(7500cx, AGILENT)で、溶存有機態炭素(DOC)濃度をTOCメーター(TOC-V<sub>WS</sub>, SHIMADZU)で測定した。なお、溶出量の単位は、他項目との比較のため、mg/Lでなくmg/kgで示した。なお、すべての抽出実験は、2反復以上行なった。

#### c) 全炭素量

各層の堆積物をCHNコーダ(MT-6, ヤナコ分析工業)にて分析した。

### (3) 堆積物中の酸化鉄及び有機物への無機態ヒ素の吸着

ヒ素などの無機態ヒ素は、酸化水酸化鉄との親和性が高く吸着すること、また、有機物はカルシウムイオン等の陽イオンを介した架橋構造の形成により無機態ヒ素と複合態を形成することが知られている<sup>15)</sup>。濃尾平野においても堆積物中に鉄及び有機態炭素を多く含んでいたことから(表-1)、酸化水酸化鉄や有機物がヒ素の吸着体となっている可能性が考えられる。

そこで、堆積物中の鉄鉱物及び有機物を下記の方法で除去した後の堆積物へのヒ素吸着量を測定することにより、地下水へ溶出する無機態ヒ素の存在形態を推測した。

#### a) 堆積物からの酸化鉄除去<sup>20)</sup>

各層の堆積物0.5 gにpH3に調整した0.2 Mシュウ酸と0.2 Mシュウ酸アンモニウムを含む溶液25 mLを添加し、

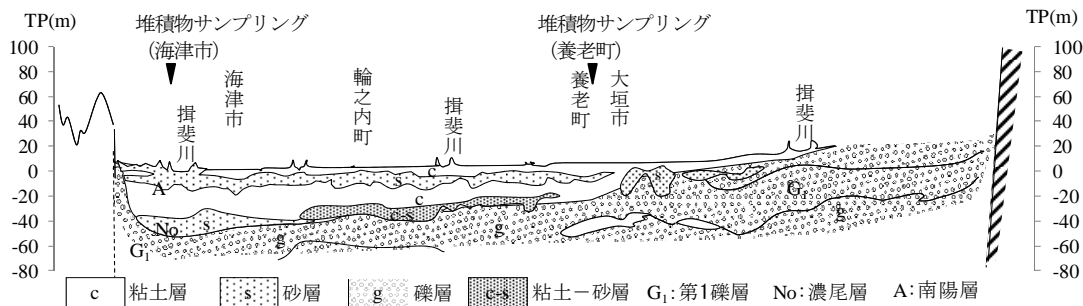


図-1 濃尾平野の地盤構造

出典：中部地方建設局<sup>16)</sup>を一部改編

表-1 堆積物中の全ヒ素量とヒ素溶出量等

		ヒ素溶出量 (mg/kg)	DOC (mg/kg)	全ヒ素量 (mg/kg)	全炭素量 (mg/g)	全鉄量 (mg/g)	pH
養老町	南陽層	0.03	175	17.7	8.3	33.9	6.1
	G <sub>I</sub>	0.10	64.2	9.5	1.6	15.8	8.0
海津市	濃尾層	0.57	822	21.7	21.5	24.3	7.3
	G <sub>I</sub>	0.06	85.3	4.1	0.8	14.3	8.1

表-2 酸化鉄及び有機物除去堆積物の全炭素量、有機物除去堆積物の非晶質及び結晶質の鉄量

	全炭素量(mg/g)			非晶質鉄量及び結晶質鉄量(mg/g)	
	除去前	酸化鉄除去後	有機物除去後	除去前	有機物除去後
海津市濃尾層	21.5	21.0	2.4	10.3	10.4
養老町南陽層	8.3	13.0	2.0	11.5	12.4

アルミホイルで遮光し、4 時間振とうして非晶質の酸化鉄を除去した。さらに、pH3 に調整した 0.2 M シュウ酸と 0.2 M シュウ酸アンモニウムを含む溶液にアスコルビン酸ナトリウムを 0.1 M となるよう添加した溶液をろ過残渣物に 25 mL 添加し、沸騰湯浴中で時々振り混ぜながら 30 分間反応させ結晶質の酸化鉄を除去した。除去後の堆積物に硝酸を加え、除去前の pH (表-1) に戻した。なお、除去前後で南陽層の堆積物試料中の全炭素量に変化があったものの、濃尾層では変化がなかったことを確認した (表-2)。

#### b) 堆積物からの有機物除去<sup>2)</sup>

各層の堆積物 5 g に次亜塩素酸ナトリウムを 10 mL 添加し、速やかに 0.1 M NaOH で pH を 9.5 とした。沸騰湯浴中で 15 分間振とうし、酸化分解を促進させた。遠心分離後に溶液を取り除いた。次亜塩素酸ナトリウムを添加してから溶液を取り除くまでの操作を更に 4 回行った。除去後の堆積物に硝酸を加え、除去前の pH (表-1) に戻した。乾燥させた試料の全炭素量を (2c) と同様の方法で、非晶質及び結晶質の酸化鉄の量を a) と同様の方法で測定し、有機物の大部分が除去され、酸化鉄の量に大きな変化がないことを確認した (表-2)。

#### c) 酸化鉄及び有機物除去堆積物へのヒ素吸着量

a) の酸化鉄除去堆積物、b) の有機物除去堆積物及び除去前の各堆積物 0.5 g にヒ素濃度 1 mg/L となるようヒ素水素二ナトリウムを加えた溶液を 10 mL 添加し、24 時間振とうした。(2b) と同様に上澄みをろ過し、溶液中のヒ素濃度を測定した。試験前後のヒ素濃度から堆積物への無機態ヒ素吸着量を求めた。

#### (4) フミン酸溶液による抽出

DOC は溶液中で主に陰イオンの状態で存在しており、酸化水酸化鉄等の金属と強い親和性がある。同様に陰イ

オンである無機態ヒ素も酸化水酸化鉄等と親和性が高いため、DOC との競合により堆積物に吸着している無機態ヒ素が脱離され、溶出が促進されることが知られている<sup>2a,2b)</sup>。

濃尾平野においても、ヒ素が検出される海津市の濃尾層で (2b) の水抽出の DOC 溶出量が高かったことから (表-1)、ヒ素溶出に影響を与えている可能性が考えられる。そこで、濃尾層の水抽出液の DOC 濃度 822 mg/kg (表-1) とほぼ同等の DOC 濃度となるよう調整したフミン酸溶液を用いて各堆積物の溶出試験を行うことにより、DOC によるヒ素の溶出促進効果を検証した。フミン酸溶液は、濃度 80 mg/CL (堆積物試料 1 g に抽出液 10 mL 添加した場合の DOC の量は 800 mg/kg となる) となるよう、試薬のフミン酸 (和光純薬工業製) を 0.01 M 水酸化ナトリウム溶液に溶解させ、1 M 硝酸で pH7 に調整した。なお、予備試験を行い、上記の方法で作製したフミン酸溶液の DOC 濃度を TOC メーターで測定し、あらかじめフミン酸中の炭素量を求め、溶解させるフミン酸の量を決定した。

抽出にフミン酸溶液を用いたのは、濃尾層の水抽出の溶出液が褐色を呈し、pH2 程度となるよう酸を添加した際に沈殿を形成し、溶出液の色が無色透明となったことから、フミン酸様物質が溶出していると考えられたことによる。

#### a) フミン酸溶液による抽出

DOC のヒ素溶出への影響を検討するため、あらかじめ (2b) と同様の操作により水溶出されるヒ素及び DOC を除去した堆積物をフミン酸溶液抽出の試料とした。

水抽出操作後の各層の堆積物試料 1 g にフミン酸溶液 (80 mg/CL) を 10 mL 添加し、24 時間振とうした。比較のため、水抽出操作後の各層の堆積物試料について、(2b) と同様の水抽出を行った。各溶出液の上澄みをろ過し、ヒ

素濃度を測定した。

#### b) フミン酸溶液による逐次的な抽出

DOCによる堆積物からのヒ素溶出促進の継続性を調査するため、次の操作により、一定時間経過後にフミン酸溶液を入れ替え、抽出を繰り返した。

各堆積物1 gにフミン酸溶液(80 mg/L)を10 mL添加し、24 時間振とうした。溶出後の残渣物に再度フミン酸溶液10 mLを添加し抽出を行った。この抽出操作を合計で5 回行った。比較のため、超純水でも同様の抽出を行った。

それぞれの溶出液について、上澄みを(2)b)と同様にろ過し、ヒ素濃度を測定した。

#### (5) 透析膜を用いた溶出液中のヒ素の分子量分画

有機物の構造内に含まれるヒ素は、その有機物が溶解することで地下水中に放出される。そのため濃尾層から溶出するヒ素は、ヒ酸や亜ヒ酸の無機態のほか、溶存有機物複合態となって存在することが考えられる。次の操作により、溶出液中の無機態ヒ素と溶存有機物複合態ヒ素の濃度を測定し、ヒ素の存在形態を調査することで、溶出メカニズムを考察した。無機態ヒ素と溶存有機物複合態ヒ素の分離には、分子量1000 以上を分画する透析膜 (Spectra /Por Dialysis Membran) を用いた。一般的に、フミン酸の分子量は数千～数十万であることが知られており、分子量1000 で分画を行うことにより、溶存有機物複合態ヒ素及びヒ酸、亜ヒ酸等の無機態ヒ素との分画は可能である<sup>24)</sup>。

濃尾層及び南陽層の堆積物4 gを(2)b)と同様に水抽出し、溶出液の20 mLを透水チューブ (長さ110 mm, 直径24 mm) に入れクリップでとめた。溶出液を入れた透水チューブを、超純水で満たした1 Lビーカーに浸し、ビーカー内の水を攪拌した。約24 時間おきにビーカー内の水の電気伝導度を測定し、電気伝導度が0.2 mS/m未満で一定となったところで透析を終了した。透析前後の透析チューブ内の残液のDOC濃度及びヒ素濃度を(2)b)と同様に測定した。なお、結果は、液量と濃度を掛け合わせた量として示した。

#### (6) 硝酸カルシウム溶液による抽出

溶存有機物複合態ヒ素は、カルシウムイオンによって堆積物との間に架橋構造を形成し沈殿することが知られている<sup>25)</sup>。ヒ素が検出されない濃尾平野北西部の地下水には、カルシウムイオンが32 ～130 mg/Lと平野南西部の地下水よりも10 倍以上も多く含まれることから<sup>25,26)</sup>、カルシウムイオンの架橋作用によりヒ素の溶出が抑制されている可能性が考えられた。そこで、カルシウムイオンを含む溶液で抽出操作を行い、水抽出でのヒ素溶出量と比較することでヒ素の溶出抑制効果を検証した。

各堆積物1 gに5 mM Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液を10 mL添加し、24 時

間振とうし、上澄みを(2)b)と同様に0.45 µmメンブレンフィルターでろ過し、各抽出液中のヒ素濃度とDOC濃度を測定した。なお、抽出液のカルシウム濃度は200 mg/Lと、平野北西部の地下水で最も高い濃度と同程度とした。

### 3. 分析結果及び考察

#### (1) 堆積物中の全ヒ素量及びヒ素溶出量等

##### a) 全ヒ素量及び全炭素量

全ヒ素量は、津市濃尾層及びG<sub>1</sub> でそれぞれ21.7 mg/kg, 4.1 mg/kg, 養老町南陽層及びG<sub>1</sub> でそれぞれ17.7 mg/kg, 9.5 mg/kgであり、地下水のヒ素濃度が水道水質基準以下である養老町においても津市と同程度のヒ素を含んでいた。このことから、地下水へのヒ素溶出と全ヒ素量との関連性は低いと思われた (表-1)。

全炭素量は、濃尾層で21.5 mg/g, 南陽層で8.3 mg/gと濃尾層が約3 倍高かった (表-1)。これは、濃尾層が小温暖期の海面の上昇・下降を繰り返していた時期に、腐植土や有機物を多く含んで堆積したためであると考えられる<sup>27)</sup>。

##### b) ヒ素等の溶出量

ヒ素溶出量は、津市濃尾層及びG<sub>1</sub> でそれぞれ0.57 mg/kg, 0.06 mg/kg, 養老町南陽層及びG<sub>1</sub> でそれぞれ0.03mg/kg, 0.10 mg/kgであり、地下水のヒ素濃度が水道水質基準を上回る津市の濃尾層で高かった (表-1)。津市G<sub>1</sub> の溶出量を溶出液の濃度に換算すると0.006 mg/Lであり、岐阜県の調査で報告されている地下水の濃度 (0.015 ～0.054 mg/L) より低かった。この抽出操作において、G<sub>1</sub> のヒ素溶出は平衡に達し、これ以上のヒ素溶出はほとんどないと考えられることから、G<sub>1</sub> に接している濃尾層からのヒ素溶出が、G<sub>1</sub> 地下水へ影響を与えている可能性があると考えられた。

DOCは、津市濃尾層で822 mg/kg, 養老町南陽層で175 mg/kgと、ヒ素溶出量の多かった津市濃尾層から4.7 倍多く溶出した (表-1)。

a)の全ヒ素量とヒ素溶出量の関連性が低いことから、津市付近における地下水へのヒ素溶出は、ヒ素が溶出しやすい形態となっていることが影響していると考えられた。

#### (2) 堆積物中の酸化鉄への無機態ヒ素の吸着

濃尾層及び南陽層の酸化鉄及び有機物除去前の堆積物に、1 mg/Lの5価の無機態ヒ素溶液 (堆積物1 kgあたりのヒ素量は20 mgとなる) を添加して吸着試験を行なったところ、試験後の溶液のヒ素濃度は、濃尾層で0.40 mg/Lと60 %の減少がみられ、12.0 mg/kgの無機態ヒ素が堆積物に吸着した。南陽層では、ほぼ全量が堆積物に吸着し

た(表-3)。

濃尾層及び南陽層の酸化鉄除去後の堆積物に同様の吸着試験を行なったところ、試験後の溶液のヒ素濃度の減少はみられなかった。濃尾層及び南陽層とも堆積物への無機態ヒ素の吸着はなかった(表-3)。除去操作で使用したシュウ酸などの有機酸はヒ素などのオキソアニオンと吸着競合することが知られているため<sup>29)</sup>、酸化鉄除去後の堆積物への無機態ヒ素吸着量をやや過小評価していることも考えられる。しかし、有機酸との競合によってもオキソアニオンがまったく吸着されなくなるわけではない。酸化鉄除去後の堆積物への無機態ヒ素の吸着量が0 mg/kgであったことから、無機態ヒ素はほとんど吸着しなかったものと推察された。

有機物除去後の堆積物に同様の吸着試験を行なったところ、試験後の溶液のヒ素濃度は、濃尾層で0.32 mg/Lと68%の減少がみられ、13.6 mg/kgの無機態ヒ素が堆積物に吸着した。南陽層では、ほぼ全量が堆積物に吸着した(表-3)。5価の無機態ヒ素は3価に比べ酸化鉄等へ吸着しやすいことが知られている<sup>29)</sup>。本研究においても5価の無機態ヒ素は酸化鉄に強い親和性を示した。一方、酸化鉄除去後の堆積物への5価の無機態ヒ素の親和性はみられなかった。

これらのことから、濃尾層においては、堆積物に含まれる有機物よりも酸化鉄が無機態ヒ素吸着の主な媒体であると考えられ、堆積物中の有機物よりも酸化鉄に吸着しているヒ素が脱離し、地下水へ溶出する形態であると推測された。

### (3) DOCのヒ素溶出への影響

#### a) フミン酸溶液による抽出

あらかじめ水溶出するヒ素を除去した濃尾層及び南陽層の堆積物について、濃尾層と同程度のDOC濃度のフミン酸溶液で抽出を行なった結果、濃尾層で0.28 mg/kgのヒ素が溶出した(表-4)。水溶出するヒ素を除去した

にも関わらず、フミン酸溶液で、さらにヒ素が溶出したことから、DOCは水抽出では溶出しにくい形態のヒ素も溶出させる効果があると考えられた。比較のために行った水抽出では、濃尾層及び南陽層ともに更なるヒ素の溶出はなかったことから、溶出したヒ素の全量がフミン酸の影響により溶出が促進されたものと考えられた。

同様の実験において南陽層では、0.04 mg/kgのヒ素が溶出した(表-4)。濃尾層のフミン酸溶液によるヒ素溶出量は、南陽層の7倍と多かったことから、濃尾層の堆積物中のヒ素は、フミン酸によって溶出されやすい形態であり、南陽層ではフミン酸によって比較的溶出されにくい形態であると考えられた。

DOCはヒ素との競合により、ヒ素の吸着を抑制し、或いはヒ素の脱離を促進することが知られており<sup>15)</sup>、濃尾層においても、堆積物から溶出したDOCにより堆積物に吸着しているヒ素が脱離し溶出が促進されると推察された。

#### b) フミン酸溶液による定常的なヒ素の溶出

濃尾層及び南陽層の堆積物について、フミン酸溶液を用いて逐次的に抽出を繰り返したところ、濃尾層では、最初の抽出で0.35 mg/kgと比較的多くのヒ素が溶出し、2回目以降は概ね一定量が溶出し続け、5回の抽出の積算量は0.99 mg/kgとなった(図-2)。各抽出操作において、堆積物に吸着していたヒ素は、DOCとの競合により脱離され、抽出液中への溶出を繰り返したと思われる。一定濃度のDOCを含む地下水と堆積物との接触により、濃尾層からのヒ素の溶出が続くことが推測された。

比較のために行なった逐次的な水抽出では、ヒ素は1回目で0.56 mg/kgと水抽出で溶出可能なヒ素の全量が溶出し、2回目以降の溶出はなく、水のみでの抽出ではフミン酸抽出のような定常的なヒ素溶出は起こらないと考えられた。

南陽層でもフミン酸溶液による抽出において、濃尾層と同様に、一定量のヒ素が溶出し続けたが、5回の抽出

表-3 酸化鉄及び有機物除去堆積物への無機態ヒ素の吸着量

	無機態ヒ素吸着量(mg/kg)		
	除去前	酸化鉄除去後	有機物除去後
海津市濃尾層	12.0	0	13.6
養老町南陽層	20.0	0	20.0

表-4 水抽出残渣物を用いたフミン酸・水溶出ヒ素量

	フミン酸溶液抽出	水抽出
	(mg/kg)	(mg/kg)
海津市濃尾層	0.28	0
養老町南陽層	0.04	0

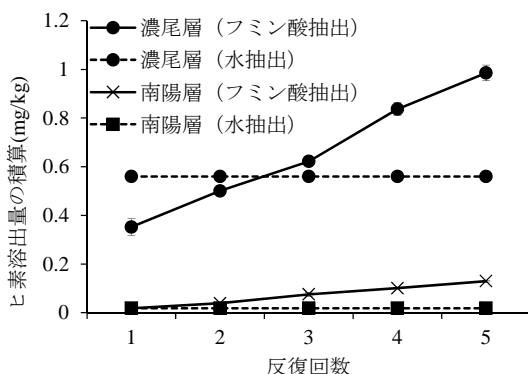


図-2 フミン酸溶液での逐次的なヒ素溶出の積算量

の積算量は0.13 mg/kg（溶液濃度換算で0.01 mg/L）であり、濃尾層の8分の1程度と低かった（図-2）。南陽層においては、濃尾層程度の高いDOC濃度にさらされた場合でも、定常的なヒ素の溶出が起こる可能性があるが、水道水質基準を超えるようなヒ素溶出は起こりにくいことが示唆された。

#### (4) 溶出したヒ素の形態

##### a) 透析膜によるヒ素の形態分離

濃尾層堆積物からの水抽出液について、透析膜により分子量1000以下のヒ素化合物を除去し、残った分子量1000以上のヒ素化合物の濃度を測定した。その結果、透析後に残った分子量1000以上のヒ素量は7.6 µgとなり、透析前のヒ素量12.1 µgから、4.5 µg減少した（表-5）。

分子量1000以上のものは、溶存有機物複合態ヒ素と考えられ、濃尾層から溶出するヒ素の約60%は、溶存有機物複合態ヒ素であると推測された。

分子量1000以下のものは、ヒ酸や亜ヒ酸等の無機態ヒ素化合物と考えられ、濃尾層から溶出するヒ素の約40%は、堆積物に吸着している無機態ヒ素が、競合するDOCなどにより置換され溶出したものであると推測された。

南陽層では、水溶出液中のヒ素0.5 µgの全量が透析膜により除去されたことから（表-6）、水抽出で溶出したヒ素は、分子量1000以下の無機態ヒ素であり、溶存有機物複合態ヒ素の溶出促進は起こっていないと考えられた。

##### b) カルシウムイオンによるヒ素溶出抑制効果

濃尾層及び南陽層について、5 mMのカルシウムイオンを含む溶液で抽出したところ、水抽出に比べ、濃尾層

からのヒ素溶出量は15%に、DOC溶出量は20%に減少し、溶出液のカルシウム濃度も抽出中に半減した（図-3）。溶存有機物複合態ヒ素は、カルシウムイオンによって土との間に架橋構造を形成し沈殿することから<sup>22)</sup>、濃尾層においても、カルシウムイオンとの架橋作用により溶存有機物複合態ヒ素は沈殿し、溶出が抑制されたと考えられた。ところで、a)のとおり濃尾層において溶存有機物複合態ヒ素は、水溶出したヒ素全体のおよそ60%であるが、カルシウムイオンを含む溶液で抽出した結果、溶存有機物複合態ヒ素を上回る85%が溶出抑制された。無機態ヒ素とDOCは、カルシウムイオンによって架橋構造を形成し、複合態を形成することが知られている<sup>15)</sup>。これらのことから、濃尾層から水溶出した無機態ヒ素がカルシウムイオンを介したDOCとの架橋構造により複合態を形成し、更にこの複合態と堆積物との間でカルシウムイオンによって沈殿が生じたことが推察され、その量は水溶出したヒ素全体の25%に相当すると推測された。濃尾層の水溶出液の色は褐色を呈しており、フミン様物質等の有機物が多量に含まれていると考えられたが、カルシウムイオンを含む溶液での抽出では溶出液は無色透明であった。このことから、溶存有機物複合態ヒ素がカルシウムイオンにより沈殿すると考えられた。また、この他に、ヒ酸カルシウムの沈殿生成によってヒ素溶出

表-5 水溶出液中のヒ素化合物の分子量分画

	分子量1000以下 (µg)	分子量1000以上 (µg)
海津市濃尾層	4.5	7.6
養老町南陽層	0.5	0.0

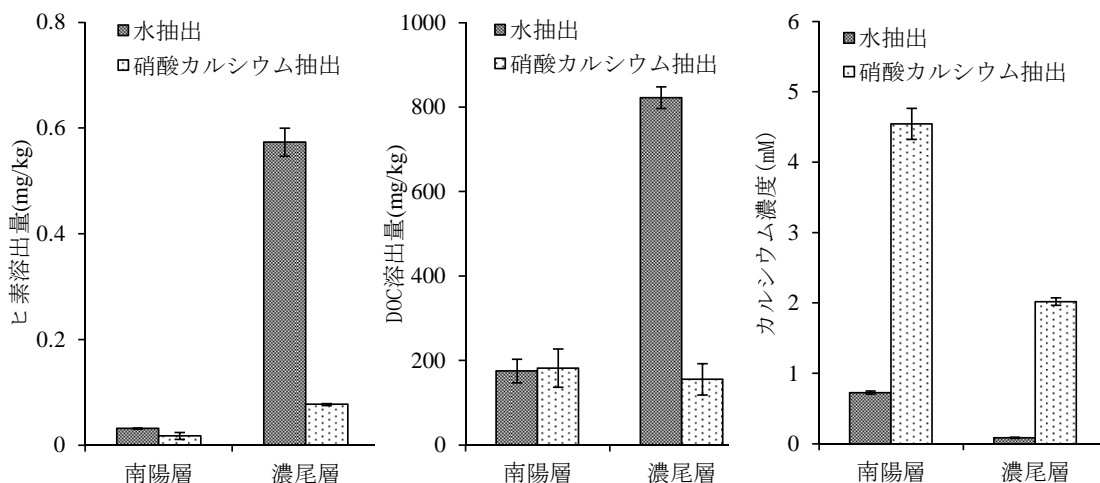


図-3 カルシウムイオンを含む溶液での抽出によるヒ素溶出量、DOC溶出量及び溶出液のカルシウム濃度

量が低下したことも推察されたが、その影響は下記のとおり小さいものと考えられた。

南陽層では、カルシウムイオンを含む溶液での抽出と水抽出とでは、ヒ素溶出量に大きな差はなかった（図-3）。これは、南陽層では、DOCの溶出量が少なく、溶存有機物複合態ヒ素がほとんど含まれていなかったため、カルシウムイオンによる沈殿が起こりにくいことが要因であると推察された。南陽層では、カルシウムイオンを加えてもヒ素溶出量に違いはなかったことから、ヒ酸カルシウムの沈殿もほとんどなかったものと思われた。このことから、濃尾層においてもヒ酸カルシウムによるヒ素溶出量の低減は、ほとんど生じていなかったと考えられた。以上のことから、平野南西部の地下水のヒ素濃度が高い要因のひとつに、平野南西部の地下水中のカルシウムイオン濃度が低く、カルシウムイオンによるヒ素の溶出抑制が生じにくいことが示唆された。

#### (5) ヒ素の溶出メカニズム

上記(1)～(4)により、地下水へのヒ素溶出メカニズムは、以下のように考察される。

平野北西部、南西部いずれにおいても堆積物中に存在する無機態ヒ素は、主に酸化鉄に吸着して存在しているものと考えられた。フミン酸抽出試験では水抽出で溶出しなかったヒ素をフミン酸抽出では溶出させたこと（表-4）、フミン酸溶液による逐次的な抽出では5回の抽出を繰り返してもヒ素溶出量の減少はみられず、ほぼ一定量のヒ素を溶出し続けたことから（図-2）、地下水中のDOCによってヒ素は定期的に溶出し続けることが示唆された。これらのことから、地下水中のDOC濃度の高い平野南西部の津市では、DOCとの競合によりヒ素が堆積物から脱離し溶出しやすくなっていると考えられる。地下水から水道水質基準を超えるヒ素が検出される津市のG<sub>1</sub>堆積物からのヒ素溶出量は溶液濃度換算で0.006 mg/Lと水道水質基準以下であり、濃尾層では0.06 mg/Lと水道水質基準の6倍程度であったことから、G<sub>1</sub>に接する濃尾層下部でのDOCによる定期的なヒ素溶出の促進がG<sub>1</sub>地下水に影響を与えていると推測された。

溶出したヒ素の形態を分子量分画により調査したところ、濃尾層において、分子量1000以下の無機態と考えられるヒ素が37%であり、分子量1000以上の溶存有機物複合態と考えられるヒ素が63%であったことから（表-5）、濃尾層から溶出しているヒ素の60%は、溶存有機物複合態ヒ素と推察された。

カルシウムイオンには、DOC、無機態ヒ素及び溶存有機物複合態ヒ素と堆積物との間に架橋構造を形成することでヒ素溶出を抑制する効果があり、濃尾平野南西部において地下水ヒ素濃度が水道水質基準を上回っている要因のひとつに、地下水中のカルシウムイオン濃度が低

く、カルシウムイオンによるヒ素溶出抑制が生じにくいことが示唆された。

DOCによるヒ素溶出の促進については、上記のヒ素との競合によるもの、有機物複合態ヒ素の形成により吸着が抑制されるものの他に、DOCの電子供与作用により5価ヒ素が3価に還元され吸着力が弱まり溶出するもの、DOCにより酸化鉄が還元溶解され酸化鉄に含まれていたヒ素も同時に溶出することによるものが知られていること<sup>15)</sup>から、さらにDOCによるヒ素溶出メカニズムについて研究を進める必要がある。

## 4. 結論

本研究では、濃尾平野南西部のG<sub>1</sub>地下水で検出されるヒ素の溶出メカニズムを明らかにするため、ヒ素が検出される地点と検出されない地点のボーリングサンプルを用いて、様々な溶出試験を行なった。得られた知見を以下に示す。

- (1) 地下水にヒ素が検出される濃尾平野南西部（津市）のG<sub>1</sub>堆積物からのヒ素溶出量は、地下水から検出されるヒ素濃度に比べ低かった。濃尾層からのヒ素溶出量は、G<sub>1</sub>からの溶出量の約10倍と多かったことから、濃尾層からのヒ素溶出が、G<sub>1</sub>地下水で検出されるヒ素の原因であると考えられた。
- (2) 堆積物中の酸化鉄を化学的手法で除去して無機態ヒ素（ヒ酸）の吸着試験を行ったところ、堆積物へのヒ酸の吸着がおこらなかった。有機物を除去した堆積物は、除去前と変わらず無機態ヒ素（ヒ酸）を吸着した。したがって、G<sub>1</sub>地下水へ溶出する無機態ヒ素は、濃尾層堆積物中の有機物よりも酸化鉄に吸着して存在していると考えられた。
- (3) 水溶出するヒ素を除去した後の堆積物についてフミン酸溶液で抽出実験を行ったところ、堆積物からヒ素を溶出する効果が水抽出より高かった。このことから、平野南西部の津市濃尾層に多く含まれる溶存有機物によって、地下水へのヒ素溶出が促進されると考えられた。
- (4) フミン酸溶液による5回の逐次的な抽出において、濃尾層で比較的高い濃度のヒ素を溶出し続けたことから、濃尾層からの溶出量と同程度の溶存有機物を含む地下水と堆積物との接触により、濃尾層では定期的にヒ素を溶出し続けると考えられた。
- (5) 濃尾層から水溶出したヒ素の約60%は溶存有機物複合態ヒ素、約40%は無機態ヒ素と推定された。
- (6) 溶存有機物複合態ヒ素は、カルシウムイオンによる堆積物との間の架橋構造の形成により沈殿することから、地下水中のカルシウムイオン濃度の

低い平野南西部では、ヒ素の溶出が抑制されにくい可能性が示唆された。

- (7) 以上のことから、濃尾平野南西部の地下水中のヒ素の60 %は、溶存有機物複合態ヒ素であり、無機態ヒ素は40 %と推定された。地下水中の無機態ヒ素は濃尾層の酸化鉄に吸着したヒ素が地下水へ溶出していると示唆された。また地下水中のDOCは、ヒ素溶出を促進していることが示唆された。

謝辞：本研究を遂行するにあたり、国土交通省中部地方整備局木曽川下流河川事務所及び岐阜県道事務所に堆積物試料を提供いただいた。記して感謝の意を表します。また、ICP-AESを岐阜大学生命科学総合研究支援センター機器分析分野より使用させていただいた。

### 参考文献

- 1) 岐阜県：岐阜県環境白書，p.105，2010.
- 2) Shimada, N.: Geochemical conditions enhancing the solubilization of arsenic into groundwater in Japan, *Appl. Organomet. Chem.*, 10, pp. 667-674, 1996.
- 3) 熊本県：平成4年度熊本県環境白書，pp.513-522，1993.
- 4) 金子恵美子：仙台市における地下水中のヒ素濃度，地球化学，13，pp.1-6，1979.
- 5) Bhattacharya, P., Welch, A.H., Stollenwerk, K.G., McLaughlin, M.J., Bundschuh, J., and Panaullah, G.: Arsenic in environment: Biology and chemistry, *Sci. Total Environ.*, 379, pp. 109-120, 2007.
- 6) Nickson, R.T., McArthur, J.M., Ravenscroft, P., Burgess, W.G. and Ahmed, K.M.: Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal, *Appl. Geochem.*, 15(4), pp. 403-413, 2000.
- 7) McArthur, J.M., Ravenscroft, P., Safiullah, S. and Thirlwall, M.F.: Arsenic in groundwater: Testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh, *Water Res.*, 37(1), pp. 109-117, 2001.
- 8) Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G.: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Appl. Geochem.*, 17, pp. 517-568, 2002.
- 9) Das, D., Samanta, G., Mandal, B.K., Chowdhury, T.R., Chanda, C.R., Chowdhury, P.P., Basu, G.K. and Chakraborti, D.: Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India, *Environ. Geochem. Health*, 18, pp. 5-15, 1996.
- 10) 殿界和夫，三田村宗樹：湧水・地下水中の砒素と地質影響—大阪府北部の湧水・地下水中の砒素とその起源—。「砒素をめぐる環境問題」，湊秀雄監修，東海大学出版会，pp. 63-94，1998.
- 11) Meharg, A.A., Scrimgeour, C., Hossain, S.A., Fuller, K., Cruickshank, K., Williams, P.N. and Kinniburgh, D.G.: Codeposition of organic carbon and arsenic in Bengal delta aquifers, *Environ. Sci. Technol.*, 40, pp. 4928-4935, 2006.
- 12) Manning, B.A. and Goldberg, S.: Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface, *Environ. Sci. Technol.*, 31, pp. 2005-2011, 1997.
- 13) 板井啓明：ベンガル平野における天然由来のヒ素による大規模な地下水汚染の発生機構，地球科学，45，pp. 61-97, 2011.
- 14) Anawar, H.M., Akai, J. and Sakugawa, H.: Mobilization of arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater, *Chemosphere*, 54, pp. 753-762, 2004.
- 15) Wang, S. and Mulligan, C.N.: Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater, *Environ. Geochem. Health*, 28, pp. 197-214, 2006.
- 16) 中部地方建設局河川部河川課：濃尾平野の地質構造と地下水盆，pp. 1-37，1985.
- 17) 杉崎隆一，柴田賢：地下水の地球科学的研究（第2報），地質学雑誌，67，pp.427-439，1961.
- 18) 環境省水環境部水環境管理課：底質調査方法，p.72，2001.
- 19) Bauer, M. and Blodau, C.: Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments, *Sci. Total Environ.*, Vol. 354, pp. 179-190, 2006.
- 20) Shuman, L.M.: Fractination method for soil microelements, *Soil Sci.*, 140, pp. 11-12, 1985.
- 21) Lavkulich, L.M. and Wiens, J.H.: Comparison of organic matter destruction by hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its effects on selected mineral constituents, *Soil Sci.*, 34(5), pp. 755-758, 1970.
- 22) Xu, H., Allard, B. and Grimvall, A.: Influence of pH and organic substance on the adsorption of As(V) on geologic materials, *Water, Air, Soil Pollution*, 40(3-4), pp. 293-305, 1988.
- 23) Redman, A.D., Macalady, D.L. and Ahmann, D.: Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite, *Environ. Sci. Technol.*, 36(13), pp. 2889-2896, 2002.
- 24) Lin, H.T., Wang, M.C. and Li, G.C.: Complexation of arsenate with humic substance in water extract of compost, *Chemosphere*, 56, pp. 1105-1112, 2004.
- 25) 岐阜県：岐阜県環境白書，2002.
- 26) 愛知県工場誘致委員会：濃尾平野の地下水，1961.
- 27) 海津正倫：更新世末期以降における濃尾平野の地形発達過程，地理学評論，52(4)，pp. 199-208，1979.
- 28) Geelhoed, J.S., Hiemstra, T. and Van Riemsdijk, W.H.: Competitive interaction between phosphate and citrate on goethite, *Environ. Sci. Technol.*, 32, pp. 2119-2123, 1998.
- 29) Piece, M.L. and Moore, C.B.: Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide, *Water Res.*, 16, pp. 1247-1253, 1982.
- 30) 海津正倫：更新世末期以降における濃尾平野の地形発達過程，地理学評論，52(4)，pp. 199-208，1979.

(2012.5.25 受付)



## Mechanisms of Arsenic Release into Groundwater in Seino Basins, Nobi Plain

Takaki NISHIZAWA<sup>1</sup>, Masahiko KATOH<sup>2</sup>, Akiko HORI<sup>2</sup> and Takeshi SATO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Civil Engineering, Gifu University

<sup>2</sup>Department of Civil Engineering, Gifu University

Arsenic has been frequently detected over the Japanese environmental standard (0.01mg/L) in groundwater in western part of Nobi Plain. Arsenic leaching experiments using sediments samples in which arsenic was detected over or under the standard, by water, humic acid and calcium ion solution were carried out to investigate the mechanisms of arsenic release into groundwater.

Dissolved organic carbon (DOC) leached from Nobi formation might enhance arsenic release, which arsenic sorbed onto iron oxide in the sediments, into groundwater constantly by competition of DOC and arsenic sorption and by arsenic-DOC complexation. Lower concentration of calcium ion in groundwater, south-western part of Nobi Plain might result in higher concentration of arsenic in the groundwater.