

濃尾平野西濃地域におけるヒ素の 存在形態と地下水への溶出

西澤 貴樹¹・加藤 雅彦²・北沢 遥³・佐藤 健⁴

¹正会員 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)
E-mail: nishizawa-takaki@pref.gifu.lg.jp

²正会員 岐阜大学助教 工学部 (〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1)
E-mail: mkatoh@gifu-u.ac.jp

³岐阜大学工学部, 現JR東海 (〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1)

⁴正会員 岐阜大学教授 工学部 (〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1)
E-mail: tsat@gifu-u.ac.jp

濃尾平野の西濃地域では、南部一帯の第1礫層地下水から自然由来と考えられるヒ素が環境基準を超えて検出される。この原因の調査のため、第1礫層まで掘削されたボーリング試料を用いて、堆積層のヒ素量及びヒ素の化学形態の分析を行った。さらに溶出メカニズムの解明のため、酸化還元電位及びpHを変化させた抽出試験を行った。

その結果、第1礫層に接する濃尾層においてヒ素溶出量及び鉄マンガン酸化物態のヒ素が多かったこと、全鉄、全炭素及び全ヒ素量に相関がみられたことから、濃尾層の鉄酸化物等に含まれるヒ素が第1礫層のヒ素の主な起源であると考えられた。

また、平野北西部に比べて南西部の第1礫層地下水の酸化還元電位が低いこと及びpHが高いことに加え、濃尾層から溶出した溶存有機物もヒ素溶出を促進する要因であると考えられた。

Key Words : arsenic, groundwater, pH, DOC, Nobi Plain

1. はじめに

濃尾平野の西部に位置する西濃地域は、良質で豊富な地下水帯が発達する地域である。しかし、場所によってはヒ素の環境基準を超過する地下水質を示すことが、岐阜県の調査により明らかとなっている。特に平野南西部の海津市を中心に、平成 21 年度の調査において、西濃地域の 35 地点中 11 地点で環境基準 0.01 mg/L の 1.3 ～ 5.8 倍のヒ素が検出されている¹⁾。また、同平野の愛知県西部及び三重県北東部においても環境基準を超えるヒ素の検出が報告されている^{2,3)}。

濃尾平野以外でも、国内の平野において地下水からヒ素の検出事例が報告されている。大阪平野の高槻市では 0.011 ～ 0.060 mg/L のヒ素が 10 本の井戸水から検出され⁴⁾、同平野北摂地域でも水道水源の湧水からヒ素が検出されている^{5,6)}。熊本平野では 0.005 ～ 0.066 mg/L のヒ素を含む地下水が約 200 km² と広範囲に分布し⁷⁾、福岡平野及び福岡平野で 0.01 mg/L ～ 0.05 mg/L^{4,8)}、仙台平野で 0.04

mg/L のヒ素が検出されている⁹⁾。これら地下水へのヒ素溶出のメカニズムについては、数々の報告があり、地域によって異なっている。高槻市においては、酸化的な地下水の流入により、大阪層群の海成粘土中のヒ素を含有した硫化物が酸化され、ヒ素が溶出したと推察されている¹⁰⁾。筑後平野、熊本平野及び仙台平野では、粘土層中のヒ素を含有した水酸化鉄の還元溶解に伴うヒ素の放出、pH の上昇に伴う吸着態のヒ素の脱離、さらに地下水中のリン酸イオン等の陰イオンの影響によりヒ素が溶出するとされている^{4,9)}。

国外では、バングラディッシュ及びインド西ベンガル州に位置するベンガル平野で大規模なヒ素汚染がみられる。バングラディッシュでは、2,000 ～ 5,000 万人がヒ素濃度の高い地下水の飲用の危機にさらされ¹¹⁾、西ベンガル州では約 18 万人にヒ素中毒症が発生している等¹²⁾、深刻な被害が発生している。この地域のヒ素汚染に関する報文はこれまでに 300 報以上に上り¹³⁾、汚染のメカニズムの解明が進んでいる。西ベンガル州では、過剰な揚水等

による地下水位の低下により、堆積物中の黄鉄鉱が酸化され、含有していたヒ素が地下水へ溶出したとの報告がある^{12),14),15)}。しかし一方で、ヒ素は、鉄酸化物や水酸化鉄にも含有又は吸着して存在し、還元環境下における鉄酸化物等の還元溶解に伴って、ヒ素が地下水へ溶出することが汚染の原因であるとの考えが、現在では広く支持されている^{16),20)}。この他にヒ素を含むものとしては、堆積物中の有機物²¹⁾、粘土鉱物²²⁾、黒雲母^{23),24)}、炭酸塩鉱物²⁵⁾が報告されている。また、地下水へのヒ素溶出には、pH¹⁶⁾、炭酸水素イオン^{26),28)}、リン酸イオン^{16),22),25)}などの地下水質が影響を与えられていると考えられている。

濃尾平野では、第1礫層（以下「G₁」という。）及び第2礫層（以下「G₂」という。）が帯水層となっており、この層の地下水が主に利用されている。上水道には、ヒ素が検出されない G₂ 地下水が利用されているものの、ヒ素が検出される G₁ 地下水も、生活用水や農業用水として利用されており、環境基準を満たす地下水を確保することが重要である。しかし、濃尾平野において、堆積物中のヒ素量や存在形態を調査し、溶出のメカニズムを検証した事例はない。

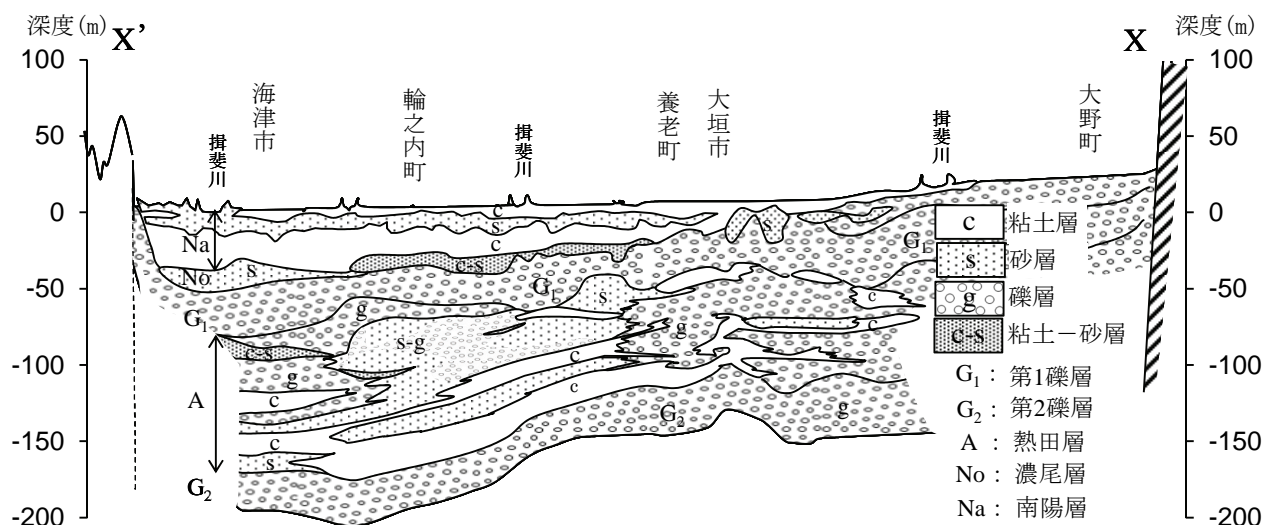
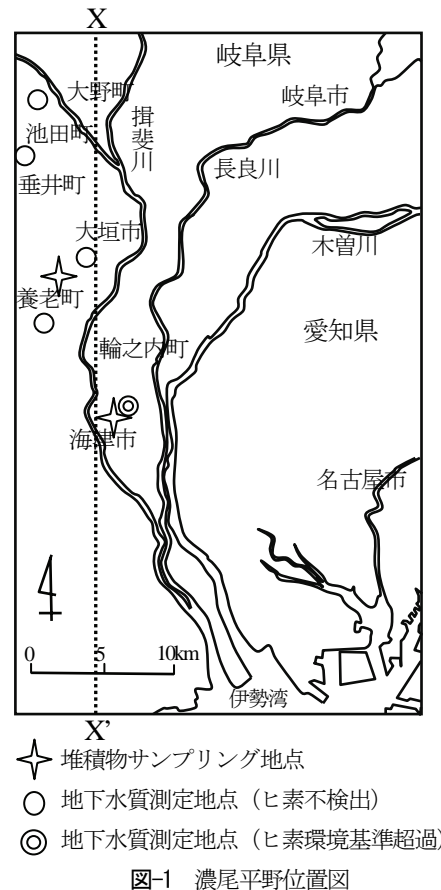
そこで、本研究では、ヒ素が検出される平野南西部と検出されない北西部について、それぞれ1箇所ずつのボーリング試料を用い、堆積物中のヒ素量とその存在形態を明らかにするとともに、濃尾平野における地下水へのヒ素溶出のメカニズムについて考察した。

2. 堆積物のサンプリング

濃尾平野は、図-1 に示すように木曽川、長良川及び揖斐川が北から南へ流れ、上流には扇状地及び氾濫原、

河口付近では三角州が分布し、その地盤構造は、図-2 のように、大垣市から南には、透水性の高い礫層と透水性の低い砂層・粘土層が交互に堆積している。

平野南西部の海津市付近において、第2礫層（G₂）は深度170～200 m付近に堆積し、地下水が最も広く利用されている帯水層である。G₂ の上位には、粘土層・砂層を主体とする熱田層を挟み（図-2）、第1礫層（G₁）が堆積している。G₁ は深度50～80 m付近に分布し、最終



出典：中部地方建設局³⁰⁾を一部改編

氷河期の海面低下期に河川によって運ばれた砂礫が20 m以上の厚さで堆積している。ヒ素を含む地下水は、平野南西部一帯のG₁に広がっている^り。

深度30 mから50 m付近にかけては、最終氷河期の海面最低下期を過ぎた小温暖期の海面上昇に伴って砂を主とした地層が堆積しており、濃尾層と呼ばれる。濃尾層の堆積期の海面上昇は不安定であり、小さな海面変動を繰り返していた可能性が指摘されているため、濃尾層はシルト及び砂の互層となっている。また、有機物を多く含み、小寒冷期の海面低下の際に離水したときの乾燥などにより、よく締まった地層である。

地表面から深度30 m付近までは、最終氷河期以降の海進期に堆積した粘土層・砂層を主体とした堆積物からなり、南陽層と呼ばれる。南陽層下部(深度15 mから30 m付近)は、粘土層・シルト層からなり、最大海進期に平穏な内湾底で堆積したものである。南陽層上部(表層から深度15 m付近まで)には、最大海進期から現海水準まで後退した際に、河口部の三角州氾濫堆積物である砂が堆積している。最上部の数mは、有機物を多く含む後背湿地性の粘土層が堆積している^{29,32)}。

分析対象の堆積物は、地下水中のヒ素濃度が環境基準以下である平野北西部(養老町)とヒ素濃度が環境基準を超える平野南西部(海津市)において行われたG₁までのボーリング試料とした(図-1)。

3. 分析方法

(1) 地下水質分析

濃尾平野北西部の池田町(25 m)、垂井町(20 m)、大垣(60 m)市及び養老町(30 m)並びに平野南西部の海津市(65 m)の計5本の井戸水を採水した。採水は、平成19年8月から12月の間にそれぞれ1回行った。

pH及び酸化還元電位は、現地にて採水時に測定した。地下水を採取後、現地にて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)でろ過を行った後、冷却して試験室に搬送し、速やかにヒ素濃度をICP-MS(X7, ThermoFisherScientific製)で測定した。

(2) 深度ごとの堆積物のヒ素等溶出量の分析

地下水中のヒ素濃度の低い平野北西部(養老町)とヒ素濃度の高い平野南西部(海津市)におけるG₁までのボーリング試料について、層相ごとに堆積物中のヒ素溶出量、pH、全ヒ素量、全鉄量、全炭素量及び逐次抽出によるヒ素の化学形態の分析を行った。

養老町地点のボーリング試料は、養老町祖父江において、平成22年3月26日～22年3月27日に中部地方整備局岐阜国道事務所により30 mまで掘削したものを、海津市地

点のものは、海津市海津において、平成21年12月15日～21年12月18日に岐阜県県土整備部により52 mまで掘削したものを入手した。

現場で採取したサンプルは、実験室で風乾後、ステンレス製の篩いで粒子径を0.425 mm以下とし、下記の各抽出試験に用いた。

a) ヒ素溶出量

各層ごとの堆積物2 gに超純水20 mLを加え、室温で24時間振とうした後、上澄み液を0.45 µmメンブレンフィルターでろ過した。ろ液中のヒ素濃度を水素化物発生装置-ICP発光分光装置(ULTIMA2, 堀場)で測定し、pHをpH計(HM30R, TOA-DKK)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。

b) 全ヒ素量・全鉄量^{33),34)}

各層ごとの堆積物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、マイクロウェーブで10分間分解した。これを、a)と同様にろ過した後、ヒ素濃度を測定し、鉄濃度をICP発光分光装置(ULTIMA2, 堀場)で測定した。

c) 全炭素量

各層ごとの堆積物2 mgをCHNコーダ(MT-6, ヤナコ分析工業)にて分析した。なお、全炭素量の少ない堆積物については4 mgを使用した。

d) 逐次抽出法によるヒ素の化学形態の分析

a)の抽出においてヒ素溶出量が多かった海津市濃尾層(深度46 m)及びG₁(深度48 m)並びに比較のために養老町南陽層(深度21 m)及びG₁(深度26 m)について、堆積物中のヒ素の化学形態分析のため、5段階((1)イオン交換態、(2)炭酸塩態、(3)鉄マンガン酸化物態、(4)有機物態、(5)残渣態)のTessier逐次抽出法³⁵⁾を用いて抽出した。

第1段階(イオン交換態)では、堆積物1 gに1 M塩化マグネシウム(pH7)25 mLを加え、1時間振とうした。

第2段階(炭酸塩態)では、第1段階の残渣に1 M酢酸ナトリウム(pH5)25 mLを加え、5時間振とうした。

第3段階(鉄マンガン酸化物態)では、第2段階の残渣に0.1 M塩化ヒドロキシルアンモニウムを含む25 %酢酸溶液25 mLを加え、3時間湯煎(96℃)した。

第4段階(有機物態)では、第3段階の残渣に0.02 M硝酸3 mL及び過酸化水素5 mLを加え、3時間湯煎(85℃)した後、3.2 M酢酸アンモニウムを含む20 %硝酸溶液5 mL及び精製水7 mLを加え、20分間振とうした。

第5段階(残渣態)では、第4段階の残渣に、b)の全ヒ素量試験と同じ抽出操作を行った。

各段階の抽出液をa)と同様にろ過した後、ヒ素濃度を測定した。

(3) G_1 及び濃尾層堆積物のヒ素等溶出量の分析

地下水の水質分析, 堆積物のヒ素溶出量やヒ素の化学形態分析の結果, 海津市 G_1 の上位の濃尾層に含まれるヒ素溶出が G_1 地下水へ影響を与えていると考えられた。そこで, 海津市濃尾層(深度46 m)及び G_1 (深度48 m)並びに比較のため養老町南陽層(深度21 m)及び G_1 (深度26 m)の堆積物を用いて, 下記のとおりヒ素の溶出試験を実施した。

a) 還元雰囲気条件下でのヒ素溶出量

堆積物2 gを50 mLバイアル瓶に入れ, 無酸素水(超純水を煮沸後, 氷冷し, 十分に窒素曝気したもの) 50 mLを加えた。抽出容器内を十分に窒素曝気後, プチルキャップをし, アルミシールで締め, 7日間振とうした。プチルキャップ開栓後, 速やかに酸化還元電位を測定した。

抽出液は, (2a)と同様にろ過した後, ヒ素及び鉄の濃度を(2b)と同様に測定し, 溶存有機炭素(DOC)の濃度をTOCメーター(TOC-V_{ws}, SHIMADZU)で測定した。

b) pH8.5でのヒ素溶出量

堆積物0.5 gに超純水12.5 mLを加え, 7日間振とうした。抽出中は, 概ねpH8.5となるように0.5 M水酸化ナトリウムで適宜調整を行った。

抽出液は, (2a)と同様にろ過した後, ヒ素及び鉄の濃度を(2b)と同様に測定し, DOCの濃度をa)と同様に測定した。

c) ヒ素と有機物の共沈

(2a)の水抽出を実施したところ, 海津市濃尾層の堆積物の抽出液が褐色を呈しており, ヒ素とともにフミン様物質が溶出していることが考えられた。フミン酸は, 酸を添加すると沈殿する物質であり, ヒ素は溶存有機物と複合態を形成することが知られている²¹⁾。そこで, 海津市濃尾層の試料から水溶出させたろ液に酸を添加し, 溶存有機物とともにヒ素が共沈するか検証し, 溶存有機物によってヒ素の溶出が促進されているか検討した。

実験には, 図-1の海津市のサンプリング地点から南5 km地点の濃尾層の堆積物を使用し, (2a)と同様の水抽出を行った後, ろ液5 mLを分取し, 14.5 M硝酸を10 μ L添加し, 約12時間静置して完全に沈殿させた後, 上澄みを(2a)と同様にろ過し, 酸添加前後のヒ素濃度とDOC濃度をa)と同様に測定した。

4. 分析結果及び考察

(1) 地下水中のヒ素濃度

濃尾平野北西部から南西部の G_1 の地下水質を表-1に示した。北西部のヒ素濃度は, 定量下限値(0.001 mg/L)未満と低く, 南西部では環境基準の約4倍を示した。北西部に比べ南西部では, pHが高く, 酸化還元電位が低

表-1 濃尾平野北西部と南西部の地下水質

| | 平野北西部 | 平野南西部 |
|------------|------------------|-------|
| | 池田町～養老町($n=4$) | 海津市 |
| pH | 6.4～7.3 | 8.0 |
| 酸化還元電位(mV) | 140～245 | 77 |
| ヒ素(mg/L) | 0.001未満 | 0.039 |

かった。

(2) 堆積物中の全ヒ素量と地下水へのヒ素溶出

a) ヒ素溶出量

地下水中のヒ素濃度の低い養老町と高い海津市地点の堆積物のヒ素溶出量及びpHを図-3に示した。

養老町のヒ素溶出量は, 南陽層(表層～24 m付近)で0.02～0.18 mg/kg, G_1 (24 m～)で0.05～0.09 mg/kgであり, 表層付近に比較的多くみられ, 深度7 m地点で最大0.18 mg/kgであった。海津市においては, 南陽層上部砂層(表層～16 m付近)で0.00～0.24 mg/kg, 南陽層下部シルト(16～32 m付近)で0.02～0.33 mg/kg, 濃尾層(33～48 m付近)で0.00～0.79 mg/kg, G_1 (49 m以深)で0.15 mg/kgであり, 深度43 mの濃尾層下部において最大0.79 mg/kgであった。

水抽出後の抽出液のpHは, 養老町で3.7～7.8であり, 海津市で4.3～10.0であり, ヒ素溶出量の多い海津市のpHが高い傾向であった。どちらの地点とも下位層ほど高い傾向を示し, 養老町では深度29 mのpH7.8, 海津市では深度51 mのpH10.0が最も高かった。

b) 堆積物中の全ヒ素量

全ヒ素量は, 図-3のとおり, 養老町では13.15～23.52 mg/kgであり, 上位層から下位層までほぼ一様であった。

海津市ではシルト層に12.68～29.87 mg/kgと多く, 砂礫層及び砂層で5.80～11.98 mg/kgと比較的少なかった。

一般的な土壌のヒ素含有量は, 2～23 mg/kg³⁰⁾とされており, 自然由来のヒ素汚染が報告されているバングラデシュでのヒ素含有量0.9～53.4 mg/kg²³⁾, 関東平野の1～22 mg/kg³⁷⁾, 房総半島の1～54 mg/kg³⁸⁾, 福岡県の県南地域の0.7～33 mg/kg⁴⁾, 大阪平野の2.5～13.4 mg/kg³⁹⁾などと比較しても, 濃尾平野の堆積物との間に差はなかった。

堆積物中のヒ素溶出量と全ヒ素量の関係について, 図-4に示した。両地点とも決定係数が低く相関がみられなかった。

c) 堆積物中の全鉄量及び全炭素量

堆積層中の全鉄量及び全炭素量を図-3に示した。両地点とも全鉄量及び全炭素量は, 粘土層又はシルト層に多く, 砂礫層で少ない傾向であった。

全鉄量と全ヒ素量の関係を図-5に示した。養老町での決定係数0.012に対し, 海津市では0.605と相関がみられた。

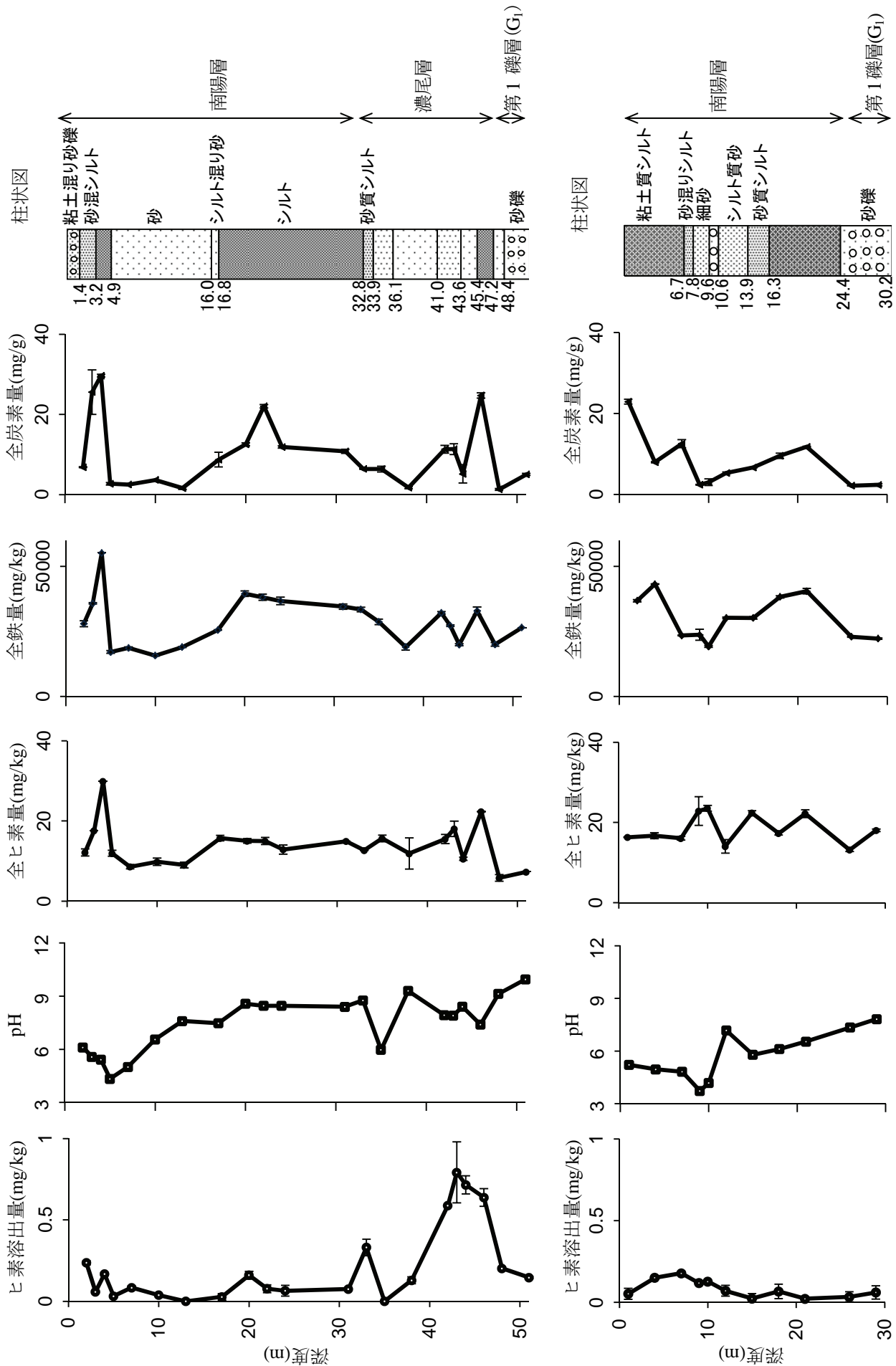


図-3 堆積物のヒ素溶出量, pH, 全ヒ素量, 全炭素量及び全鉄量の深度分布. 上段: 海津市, 下段: 養老町

全炭素量と全ヒ素量との関係を図-6 に示した。養老町の決定係数 0.031 に対し、海津市では 0.726 と相関がみられた。全炭素量と全鉄量との関係を図-7 に示した。養老町の決定係数 0.318 に対し、海津市では 0.710 と相関がみられた。

d) 堆積物中のヒ素の化学形態

養老町及び海津市の両地点のG₁（それぞれ深度26 m, 48 m）及びG₁に接する地層（それぞれ深度21 m, 46 m）の堆積物中の各化学形態のヒ素量を表-2 に示した。

イオン交換態は、海津市濃尾層で0.27 mg/kgと養老町南陽層の0.03 mg/kgの9 倍も高かった。炭酸塩態も同様に養老町南陽層の0.62 mg/kgに対し海津市濃尾層では1.84 mg/kgと3 倍、鉄マンガン酸化物態もそれぞれ2.60 mg/kg, 5.66 mg/kgと2 倍以上高い値であった。有機物態は、養老町南陽層で2.91 mg/kgと高かった。残渣態は、養老町南陽層で各形態を合計したヒ素量の75 %, G₁で95 %, 海津市濃尾層で67 %, G₁で87 %を占め、養老町で比較的高い割合を示した。

e) 濃尾平野南西部における地下水へのヒ素溶出

堆積物からのヒ素溶出量は、地下水中にヒ素が検出される海津市において、濃尾層（深度 42 ～46 m）で 0.59 ～0.79 mg/kg と特に高い結果となった。これに対し、地下水中のヒ素の検出事例のない養老町においては、南陽層及びG₁で0.02 ～0.18 mg/kg と比較的低い値であることが確認できた（図-3）。海津市G₁（深度 51 m）からの溶出量は 0.15 mg/kg であり、溶出液濃度に換算すると 0.015 mg/L となり、地下水中の濃度（表-1）よりも低かった。水抽出の後の残渣堆積物に、再度、溶出量試験を行なったところ、これ以上のヒ素溶出は確認されなかったことから（データ省略）、供試試料の溶出試験条件においては、ヒ素溶出は平衡状態になっていると考えられ、ヒ素溶出の最大量を評価していると思われる。同様に、G₁の上位の濃尾層（深度 43 m）からの溶出量 0.79 mg/kg を溶出液濃度にすると 0.079 mg/L であり、地下水の濃度よりも高かった。養老町サンプリング地点付近におけるG₁地下水の流動速度は、溶存ガス分析から 5.8 ～8.4 m/日とされているのに対し⁴⁰⁾、海津市サンプリング地点付近におけるG₁地下水の流動速度は 2.8 m/日以下⁴⁰⁾と、大変遅いことが知られており、海津市サンプリング地点のG₁地下水は非常に流動しにくい状態であると考えられる。海津市における濃尾層での 0.59 ～0.79 mg/kg のヒ素溶出量が多い実験結果は、濃尾層間隙水のヒ素濃度とG₁地下水のヒ素濃度に濃度差が生じることを示唆しており、この濃度差に応じたG₁地下水への拡散的な物質輸送現象が生じていると推察された。

堆積物中の全ヒ素量は、両地点とも全層にわたって概ね均一に分布しており（図-3）、ヒ素溶出量との関連はみられなかった（図-4）。このことから、堆積物からの

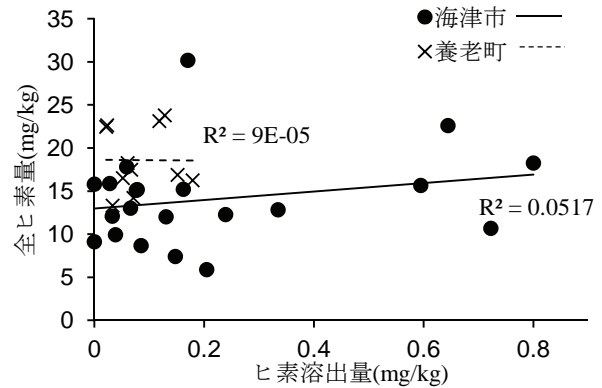


図-4 堆積物中のヒ素溶出量と全ヒ素量との関係

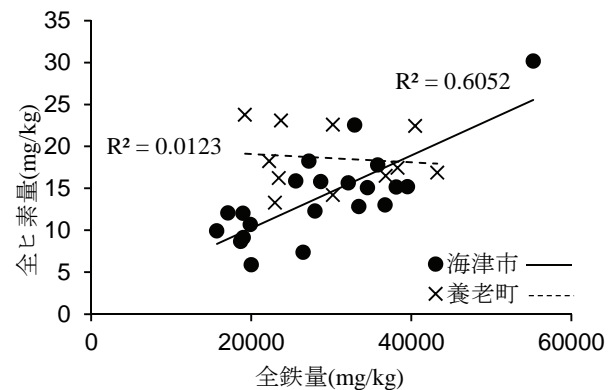


図-5 堆積物中の全鉄量と全ヒ素量との関係

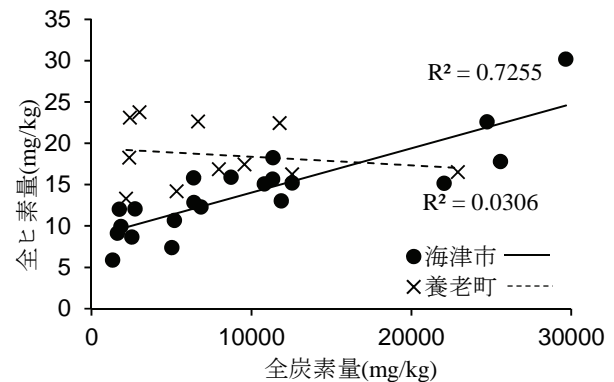


図-6 堆積物中の全炭素量と全ヒ素量との関係

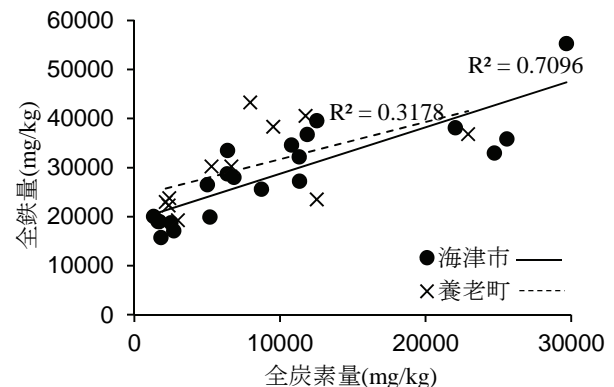


図-7 堆積物中の全炭素量と全鉄量との関係

表-2 逐次抽出による各化学形態のヒ素量(mg/kg)

| | 地点 | イオン交換態 | 炭酸塩態 | 鉄マンガン酸化物態 | 有機物態 | 残渣態 |
|-----|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 養老町 | 南陽層(21 m) | 0.03±0.01 | 0.62±0.04 | 2.60±0.15 | 2.91±0.10 | 18.9±0.79 |
| | G ₁ (26 m) | 0.02±0.01 | 0.15±0.06 | 0.78±0.07 | 0.18±0.07 | 23.5±2.1 |
| 海津市 | 濃尾層(46 m) | 0.27±0.07 | 1.84±0.35 | 5.66±0.54 | 0.42±0.09 | 16.9±0.50 |
| | G ₁ (48 m) | 0.03±0.06 | 0.34±0.12 | 0.36±0.05 | 0.06±0.05 | 5.3±0.67 |

ヒ素の溶出に関しては、全ヒ素量とは関係なく、ヒ素の化学形態の影響を受けることが考えられた。ヒ素の化学形態を逐次抽出により調査した結果、ヒ素溶出量の多かった海津市濃尾層においてイオン交換態、炭酸塩態及び鉄マンガン酸化物態の比較的溶出し易い形態のヒ素が多くみられた(表-2)。

また、海津市の堆積物中の全鉄量、全炭素量及び全ヒ素量との間に相関がみられた(図-5, 図-6, 図-7)。ヒ素及び有機物は、互いに錯体を形成すること、鉄鉱物への親和性が高いことが指摘されていることから²⁰⁾、有機物を多く含む海津市濃尾層の堆積物中の鉄酸化物等に結合又は吸着したヒ素が地下水溶出の起源であることが推測された。

(3) ヒ素溶出への影響要因

a) 各抽出条件におけるヒ素溶出量

還元雰囲気条件下でのヒ素溶出量は、養老町南陽層で0.12 mg/kg, 養老町 G₁ で0.09 mg/kg, 海津市濃尾層で0.94 mg/kg, 海津市 G₁ で0.18 mg/kg であり、好気性条件下での抽出(3.(2)a)のヒ素溶出量)に比べて、養老町地点で、3～6倍増加した(図-8)。一方、海津市では、濃尾層堆積物から、好気性条件下での抽出に比べて約1.5倍のヒ素が溶出したが、G₁からの溶出量は、還元雰囲気、好気性に関わらず同程度であった。溶出液の酸化還元電位は、23.7～91.3 mV であり(データ省略)、海津市の地下水(表-1)と同程度であった。

pH を8.5の一定に調整し抽出を行った結果、養老町南陽層で0.11 mg/kg, 養老町 G₁ で0.16 mg/kg, 海津市濃尾層で0.69 mg/kg, 海津市 G₁ で0.17 mg/kg のヒ素が溶出した。養老町南陽層及びG₁の3.(2)a)の抽出液のpHはそれぞれ6.5, 7.3 であり、pH8.5での抽出によって、ヒ素溶出量が海津市 G₁の値と同程度まで増加した。一方、海津市では、3.(2)a)のヒ素溶出量とpH8.5でのヒ素溶出量との差は少なかった。

b) 還元雰囲気下のヒ素溶出への影響

5価ヒ素は、還元雰囲気下で3価ヒ素へ還元され、鉄鉱物等への吸着力が低下するため、ヒ素の脱離が促進されることが知られている。加えて、ヒ素を含む鉄酸化物自体が還元溶解され、それに伴いヒ素溶出が促進されるとされている¹⁹⁾²⁰⁾。

図-8に示すとおり、海津市の地下水と同程度の還元

雰囲気下での抽出により、養老町地点のヒ素溶出量が増加したことから、養老町の地下水の酸化還元電位が海津市の地下水程度まで減少した場合には、海津市と同様にヒ素が溶出する可能性を示唆している。

c) pHのヒ素溶出への影響

pHの上昇に伴い鉄酸化物等の表面は負電荷を帯びやすくなるため、鉄酸化物等に吸着したヒ素は溶出しやすくなると考えられている¹⁹⁾。

図-8に示すとおり、養老町の堆積物からも海津市の地下水のpHと同程度まで上昇させることで海津市G₁と同程度のヒ素が溶出した。このことは、地下水質の変化によって地下水のpHが上昇した場合、養老町においても環境基準を超える濃度のヒ素が地下水へ溶出する可能性を示唆している。

d) DOCのヒ素溶出への影響

各堆積物試料において、図-9に示すとおり、DOC溶出量の増加にともないヒ素溶出量は多くなった。また、海津市濃尾層の堆積物の水抽出る液に硝酸を添加しpH2としたところ、沈殿物を生じ、ろ液が透明となった。酸添加によってヒ素溶出濃度及びDOC溶出濃度は、それぞれ66, 63%減少した(表-3)。これらのことから、海津市G₁から溶出したヒ素のおよそ65%がDOCと複合態を形成していると考えられた。

溶出液中でDOCは陰イオンとなり、同じ陰イオンであるヒ素との競合により吸着態ヒ素の溶出を促進することが知られている。また、溶液中のヒ素がDOCと複合態を形成し、堆積物への吸着が抑制されることが、ヒ素溶出の要因のひとつであるとの報告がある³⁴⁾⁴²⁾⁴³⁾。

これらのことから、濃尾層堆積物に吸着しているヒ素は、DOCの影響により、堆積物から脱離することや複合態を形成することによって溶出が促進されることが示唆された。

e) 濃尾平野北西部と南西部におけるヒ素溶出の要因

上記a)～d)より、平野南西部の海津市地下水へのヒ素溶出は、北西部よりも地下水の酸化還元電位が低く、pHが高くなっていることにより、堆積物中の鉄酸化物等から吸着態ヒ素が脱離しやすい状態となることが要因であると考えられた。また、同時に濃尾層から溶出したDOCによってヒ素溶出が促進されることも推察された。

今後は、ヒ素が吸着していると思われる鉄酸化物の種類の同定、有機物との吸着構造についての研究、また、

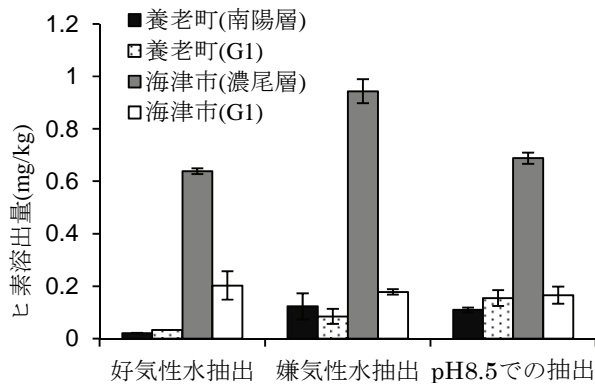


図-8 抽出条件によるヒ素溶出量の違い：好気性抽出のデータには、3.(2)a)のヒ素溶出量を用いた。

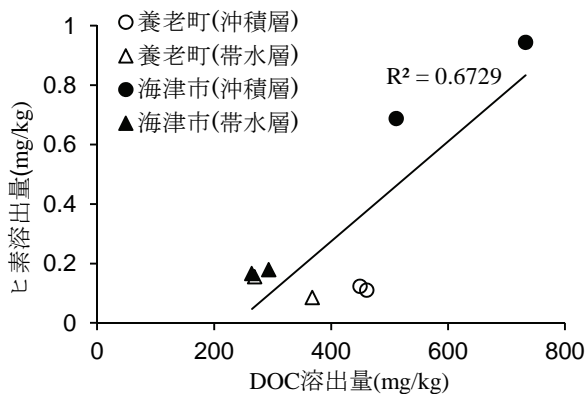


図-9 DOC溶出量とヒ素溶出量との関係

表-3 海津市濃尾層の溶出液への酸添加によるヒ素とDOC溶出量の変化

| | ヒ素(mg/L) | DOC(mg/L) |
|------|-----------|-----------|
| 酸添加前 | 0.12±0.01 | 60±3 |
| 酸添加後 | 0.04±0.00 | 22±10 |

同平野の他の地点の堆積物についてもヒ素溶出量等の調査を実施し、溶出のメカニズムについて、さらに考察を進める必要がある。

5. 結論

- (1) 地下水中のヒ素濃度の高い濃尾平野南西部（海津市）と低い北西部（養老町）の2地点のボーリング試料の堆積物からのヒ素溶出量は、海津市の第1礫層に接する濃尾層（深度42～46m付近）で最も高く、養老町の全ての層で低かった。これに対し、全ヒ素量には、両地点で大きな差がみられなかった。海津市ボーリング試料におけるヒ素溶出量と全ヒ素

量との間の決定係数は0.05と低く、相関がみられなかったことから、地下水へのヒ素溶出には、その存在形態が大きく影響していることが推測された。

- (2) 海津市第1礫層からのヒ素溶出濃度が実際の地下水のヒ素濃度の約2分の1と低く、濃尾層からのヒ素溶出濃度が高いことから、第1礫層地下水は、濃尾層からのヒ素溶出の影響を受けている可能性があることが推察された。
- (3) 海津市の堆積物中の全鉄量及び全ヒ素量と間に正の直線関係が認められた。また、逐次抽出の結果、海津市濃尾層に鉄マンガン酸化物態のヒ素が多く含まれていたことから、海津市濃尾層中の鉄酸化物等に含まれるヒ素が、地下水中のヒ素濃度に大きく影響していると考えられた。
- (4) 地下水のヒ素濃度が環境基準値以下である養老町においても、地下水の酸化還元電位が海津市と同程度まで低下した場合及び海津市と同程度までpHが上昇した場合には、海津市と同様にヒ素が溶出する可能性が示唆された。
- (5) 濃尾平野南西部の濃尾層から溶出するヒ素のおよそ65%が溶存有機物との複合態であり、また、ヒ素溶出とDOCとの間には正の関係が認められた。これらのことから、地下水へのヒ素溶出は、DOCによって高まっている可能性が示唆された。

謝辞：本研究の試料採取に際して、国土交通省中部地方整備局及び岐阜県の協力をいただいた。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) 岐阜県環境生活部：岐阜県環境白書，p.105, 2010.
- 2) 坂井田稔：愛知県における地下水中のヒ素の実態，愛知県環境調査センター 平成15年度研究発表会 要旨集，2003.
- 3) 濱谷幸子，富森聰子，橘爪清，相沢貴子，浅見真理：地下水中のヒ素に関連する水質特性～三重県北部の地質との関連～，水環境学会誌，第24巻第11号，pp. 739-744, 2001.
- 4) Shimada, N.: Geochemical Conditions Enhancing the Solubilization of Arsenic into Groundwater in Japan, *Appl. Organomet. Chem.*, Vol. 10, pp. 667-674, 1996.
- 5) 伊藤浩子，益田晴恵，日下部実：大阪北摂地域における地下水のヒ素含有量変動とその要因，地下水学会誌，Vol. 45, No. 1, pp. 3-18, 2003.
- 6) 益田晴恵，伊吹祐一，殿界和夫：大阪府北摂地域浅層地下水の天然由来ヒ素による汚染メカニズム，地下水学会誌，Vol. 41, No. 3, pp. 133-146, 1999.
- 7) 熊本県：平成4年度熊本県環境白書，pp. 513-522, 1993.
- 8) 加藤賢二，持田壮一：地下水からのヒ素検出事例について，福井県環境センター年報，Vol. 21, pp. 101-

- 103, 1992.
- 9) 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，Vol. 13, pp. 1-6, 1979.
- 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) Bhattacharya, P., Welch, A. H., Stollenwerk, K. G., McLaughlin, M. J., Bundschuh, J. and Panaullah, G.: Arsenic in the environment: Biology and chemistry, *Sci. Total Environ.*, Vol. 379, pp. 109-120, 2007.
- 12) 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*, Vol. 18, pp. 5-15, 1996.
- 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，Vol. 45, pp. 61-97, 2011.
- 14) Mandal, B. K., Chowdhury, T. R., Samanta, G., Mukherjee, D. P., Chanda, C. R., Saha, K. C. and Chakraborti, D.: Impact of safe water for drinking and cooking on five arsenic-affected families for 2 years in West Bengal, India, *Sci. Total Environ.*, Vol. 218, pp. 185-201, 1998.
- 15) Chakraborti, D., Basu, G. K., Biswas, B. K., Chowdhury, U. K., Rahman, M. M., Paul, K., Chowdhury, T. R., Chanda, C. R., Lodh, D., Ray, S. L.: Characterization of arsenic-bearing sediments in the Gangetic Delta of West Bengal, India, In *Arsenic Exposure and Health Effects* (Chappell, W. R., Abernathy, C. O., Calderon, R. L. Eds.), Elsevier Science, New York, pp. 27-52, 2001.
- 16) Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G.: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Appl. Geochem.*, Vol. 17, pp. 517-568, 2002.
- 17) Nickson, R., McArthur, J., Burgess, W., Ahmed, K. M., Ravenscroft, P. and Rahman, M.: Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater, *Nature*, Vol. 395, pp. 338, 1998.
- 18) 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.*, Vol. 15, No. 4, pp. 403-413, 2000.
- 19) McArthur, J. M., Ravenscroft, P., Safiullah, S. and Thirlwall, M. F.: Arsenic in groundwater: Testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh, *Water Res.*, Vol. 37, No. 1, pp. 109-117, 2001.
- 20) McArthur, J. M., Banerjee, D. M., Hudson-Edwards, K. A., Mishra, R., Purohit, R., Ravenscroft, P., Cronin, A., Howarth, R. J., Chatterjee, A., Talukder, T., Lowry, D., Houghton, S. and Chadha, D. K.: Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic ground water: the example of West Bengal and its worldwide implications, *Appl. Geochem.*, Vol. 19, No. 8, pp. 1255-1293, 2004.
- 21) 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.*, Vol. 40, pp. 4928-4935, 2006.
- 22) Acharyya, S. K., Lahiri, S., Raymahashay, B. C. and Bhowmik, A.: Arsenic toxicity of groundwater in parts of the Bengal basin in India and Bangladesh: the role of Quaternary stratigraphy and Holocene sea-level fluctuation, *Environ. Geol.*, Vol. 39, No. 10, pp. 1127-1137, 2000.
- 23) Seddique, A. A., Masuda, H., Mitamura, M., Shinoda, K., Yamanaka, T., Itai, T., Maruoka, T., Uesugi, K., Ahmed, K. M. and Biswas, D. K.: Arsenic release from biotite into a Holocene groundwater aquifer in Bangladesh, *Appl. Geochem.*, Vol. 23, pp. 2236-2248, 2008.
- 24) Itai, T., Masuda, H., Ashraf, Seddique, A., Mitamura, M., Maruoka, T., Li, X., Kusakabe, M., Dipak, B. K., Farooqi, A., Yamanaka, T., Nakaya, S., Matsuda, J. and Ahmed, K. M.: Hydrological and geochemical constraints on the mechanism of formation of arsenic contaminated groundwater in Sonargaon, Bangladesh, *Appl. Geochem.*, Vol. 23, pp. 3155-3176, 2008.
- 25) Biswas, A., Majumder, S., Neidhardt, H., Halder, D., Bhowmick, S., Mukherjee-Goswami, A., Kundu, A., Saha, D., Berner, Z. and Chatterjee, D.: Groundwater chemistry and redox processes: Depth dependent arsenic release mechanism, *Appl. Geochem.*, Vol. 26, No. 4, pp. 516-525, 2011.
- 26) Anawar, H. M., Akai, J. and Sakugawa, H.: Mobilization of arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater, *Chemosphere*, Vol. 54, pp. 753-762, 2004.
- 27) Anawar, H. M., Akai, J., Komaki, K., Terao, H., Yoshioka, T., Ishizuka, T., Safiullah, S. and Kato, K.: Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes, *J. Geochem. Explor.*, Vol. 77, pp. 109-131, 2003.
- 28) Appelo, C. A. J., Van Der Weiden, M. J. J., Tournassat, C. and Charlet, L.: Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 36, No. 14, pp. 3096-3103, 2002.
- 29) 古川博恭：濃尾平野の沖積層，地質学論集，No.7, pp. 39-59, 1972.
- 30) 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.
- 31) 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，Vol. 52, No. 4, pp. 199-208, 1979.
- 32) 大上隆史，須貝俊彦，藤原治，山口正秋，笹尾英嗣：ボーリングコア解析と¹⁴C年代測定にもとづく木曽川デルタの形成プロセス，地学雑誌，Vol. 118, No. 4, pp. 665-685, 2009.
- 33) 環境省水環境部水環境管理課：底質調査方法，p.72, 2001.
- 34) 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.
- 35) Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M.: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, Vol. 51, No. 7, pp. 844-851, 1979.
- 36) 安藤正典：インド・バングラディッシュにおける地下水ヒ素汚染と健康影響，*J. Natl. Inst. Public Health*, Vol. 49, No. 3, pp. 266-274, 2000.
- 37) 保高徹生，松田裕之，中島誠，武曉峰：自然的原因

による砒素の健康リスク評価, 第 11 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, pp. 425-428, 2005.

- 38) 東関東圏有害地質調査チーム: 砒素をめぐる環境問題ー自然地質・人工地質の有害性と無害性ー, 東海大学出版会, pp. 171-195, 1998.
- 39) 西川都, 鶴巻道二, 益田晴恵, 殿界和夫, 井上誠一: 大阪府域における地下水の砒素汚染について, 第 8 回ヒ素シンポジウム講演集, pp. 32-33, 1997.
- 40) Sugisaki, R.: Measurement of effective flow velocity of groundwater by means of dissolved gases, *Amer. Jour. Sci.*, Vol. 295, pp. 144-153, 1961.
- 41) 杉崎隆一, 杉浦孜: 5 章 地下水質と地下水の流動機

構ー濃尾平野の例を中心としてー, 日本河川水質年鑑, 日本河川協会編, pp. 885-897, 1979.

- 42) Redman, A. D., Macalady, D. L. and Ahmann, D.: Natural Organic Matter Affects Arsenic Speciation and Sorption onto Hematite, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 36, pp. 2889-2896, 2002.
- 43) Wang, S. and Mulligan, C. N.: Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater, *Environ. Geochem. Health*, Vol. 28, pp. 197-214, 2006.

(2012. 1. 31 受付)

CHEMICAL SPECIATION AND RELEASE OF ARSENIC TO GROUNDWATER IN SEINO BASINS, NOBI PLAIN

Takaki NISHIZAWA, Masahiko KATOH, Haruka KITAZAWA and Takeshi SATO

Arsenic has been frequently detected with more than the Japanese environmental standard (0.01mg/L) in groundwater in south of Seino Basins, which locates in western part of Nobi Plain. Total content and chemical speciation of arsenic was evaluated by use of drilling samples of these area. The mechanisms of arsenic releasing to groundwater was investigated by some kinds of leaching experiments response to redox condition and pH.

The water soluble arsenic concentration was higher in the Nobi formation distributed at south-west part of the plain than in the Nan-yo formation of north-west. Dominant arsenic speciation in Nobi layer was As sorbed Fe- and/or Mn-oxides. Total arsenic content in the profile was correlated with total carbon and total ferric content in this part of the plane. These results suggested that As sorbed on to Fe- and/or Mn-oxides in Nobi layer was the one of the origin of the arsenic dissolution to groundwater. The arsenic leaching experiments suggested that slightly high pH value of groundwater and dissolved organic carbon leaching from Nobi layer enhance arsenic release to groundwater.