

<報 文>

石川県内における地下水ひ素汚染のプロセスの推定*

牧野 雅英**・野口 邦雅**・安田 能生弘***
西下 昌志**・深山 敏明**

キーワード ①地下水 ②ひ素 ③3価及び5価のひ素 ④汚染のプロセス ⑤堆積物及び堆積岩

要 旨

石川県における自然由来による地下水ひ素汚染のプロセスを推定するため、ひ素汚染が見られる井戸を対象に水質調査を実施し、特に、ひ素の価数別分離測定を行った。その結果、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が3井であった。As(Ⅲ)が優勢の15井については県南部に、As(V)が優勢の16井については県北部に集中していた。トリリニアダイアグラムを作成し水質組成を分類した結果、地下水の水質組成にひ素汚染による特異性はなく、ひ素汚染との関連性はないものと考えられた。今回の調査により、本県における地下水ひ素汚染については「還元」又は「酸化」プロセスであることを推定することができた。本県の地下水ひ素汚染のプロセスが地域により異なる傾向があることが明らかとなった。

1. はじめに

石川県は、水質汚濁防止法の規定に基づき、地下水の水質汚濁の概況を調査しており、環境基準を超過した井戸が発見された場合は、これを継続的に調査している。2021年度の全国における概況調査では、調査した2,654井のうちひ素の環境基準超過が63井(2.4%)と最も多かった¹⁾。本県が実施している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た。地下水ひ素汚染の原因については、井戸周辺にひ素を取扱う施設がないことなどから、自然由来によるものとしているが、地下水ひ素汚染のプロセスは未解明である。そこで、当センターでは、自然由来による地下水ひ素汚染のプロセスの把握を目的とし、2020年度から調査研究「石川県内における地下水ひ素汚染の機構解明」を実施している。

本調査研究では、ひ素の汚染プロセスを明らかにするには地下水中のひ素の化学形態を把握することが重要であると考えられたことから²⁾、3価のひ素(以下、「As(Ⅲ)」という。)及び5価のひ素(以下、「As(V)」という。)を分離定量する方法を検討し、2021年度及び2022年度における継続監視調査対象(ひ素)の34井戸につ

いて調査した。また、ひ素汚染に関連すると考えられる項目(pH、酸化還元電位、溶存酸素量、全ひ素、全鉄、Ⅱ価鉄及びイオン成分)を併せて調査した。

調査の結果、各調査井戸のひ素の組成及び地下水質の特徴が明らかとなった。また、地質図を使用して地域の地質とひ素汚染の関連について考察した。最後に、「高濃度のヒ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」⁴⁾⁵⁾を参考に、各井戸の地下水ひ素汚染のプロセスを推定したので、これらの結果を報告する。

2. 調査方法

2.1 調査井戸

県内のひ素汚染井戸として2021年12月に実施した継続監視調査対象の31井及び2022年12月に追加実施した継続監視調査対象の3井(調査開始後に新たに汚染が見つかった井戸)の計34井を調査の対象とした。各井戸には、県南部の加賀地方にあるものには「南」、県北部の能登地方にあるものには「北」とした番号を付した。調査井戸の位置を図1に示す。

*Processes of groundwater arsenic contamination in Ishikawa Prefecture

**Masahide MAKINO, Kunimasa NOGUCHI, Masashi NISHISHITA, Toshiaki MIYAMA (石川県保健環境センター) Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science

*** Nobuhiro YASUDA(石川県石川中央保健福祉センター) Ishikawa Chuo Health and Welfare Center of Ishikawa Prefecture

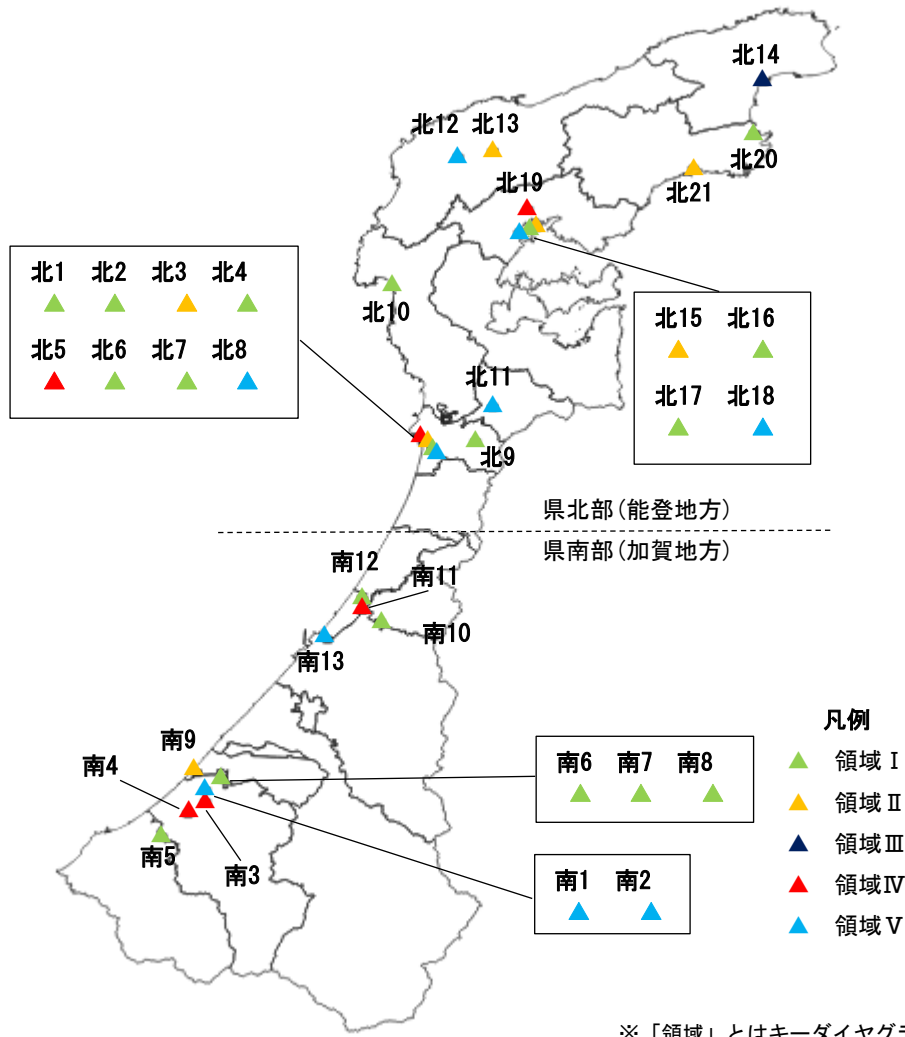


図1 調査井戸の地点

2.2 調査内容

調査項目は、As(III)、As(V)、総ひ素(T-As)、pH、酸化還元電位(ORP)、溶存酸素量(DO)、全鉄(T-Fe)、II価鉄(Fe(II))、ナトリウムイオン(Na⁺)、カリウムイオン(K⁺)、マグネシウムイオン(Mg²⁺)、カルシウムイオン(Ca²⁺)、塩化物イオン(Cl⁻)、硫酸イオン(SO₄²⁻)及び炭酸水素イオン(HCO₃⁻)である。

調査方法については、As(III)及びAs(V)は固相抽出-ICP-MS法により測定した。陰イオン交換樹脂カートリッジを用いた固相抽出法により現地でAs(III)とAs(V)を価数別分離測定する方法を検討し⁶⁾⁷⁾、本調査の測定に用いた。T-Asは工場排水試験方法(JIS K0102)(以下、「規格」という。)に規定するICP質量分析法により測定した。具体的には、試料50mLに濃硝酸0.5mLを添加し、加熱処理後ICP-MSにより測定した。pHは規格に規定するガラス電極法により、現地で測定した。ORPはペン型ORP計を用いて、現地で地下水採取直後に測定した。DOは規格に規定するよう素滴定法により測定した。Fe(II)は上水試験方法に

規定するフェナントロリン吸光光度法により測定した。なお、Fe(II)については、現地で発色試薬を添加して固定し、帰所後に吸光光度を測定した。T-Feは規格に規定するICP質量分析法により測定した。HCO₃⁻は規格に規定する酸消費量(pH4.8)を測定し、中和に要した水素イオンから相当するHCO₃⁻を算出した。その他のイオン成分(Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻及びSO₄²⁻)は規格に規定するイオンクロマトグラフ法により測定した。

As(III)とAs(V)の優勢の判定については、As(III)がT-Asの7割以上を占める地下水を「As(III)優勢の地下水」、As(V)がT-Asの7割以上を占める地下水を「As(V)優勢の地下水」として分類した⁷⁾。

2.3 トリリニアダイアグラムによる水質組成の分類

ひ素汚染と地下水の水質組成に関連があるか調査するため、調査井戸のイオン成分(Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻及びHCO₃⁻)の測定結果を基に、トリリニアダイアグラムを作成し、調査井戸の水質組成³⁾を分類した。また、調査井

戸の水質組成の分布を明らかにするため、分類した水質組成ごとに色分けし、地図上(図1)に表示した。

2.4 地質と地下水ひ素汚染の関連

地質と地下水ひ素汚染の関連を調査するため、地質図に調査井戸の位置を重ねた地図を作成し、地域の地質と地下水ひ素汚染の関連を考察した。地図の作成には、地理情報システム(GIS)である「QGIS 3.16.10」を使用し、糸野の地質図⁸⁾に、調査井戸を一辺約2km四方のメッシュとして記載した。

2.5 地下水ひ素汚染のプロセスの推定

本調査研究の調査結果を、「高濃度のヒ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」⁴⁾⁵⁾を参考に、調査井戸のひ素汚染のプロセスについて考察した。

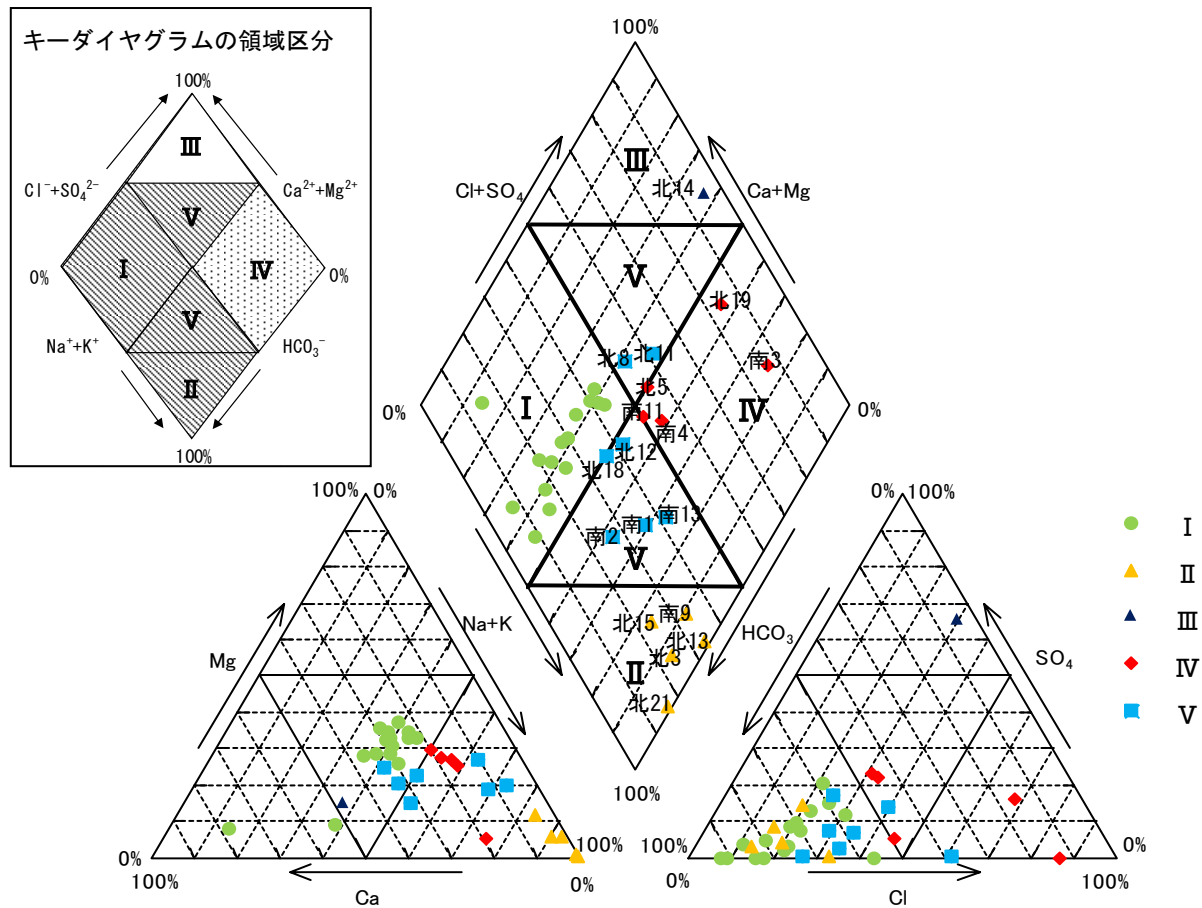
3. 結果と考察

3.1 調査井戸の調査結果

調査井戸の調査結果を表1に示す。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、

表1 地下水質の調査結果

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		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	24.4	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	As (III)	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		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	As (V)	<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



領域区分	属する井戸
I	南5 南6 南7 南8 南10 南12 北1 北2 北4 北6 北7 北9 北10 北16 北17 北20
II	南9 北3 北13 北15 北21
III	北14
IV	南3 南4 南11 北5 北19
V	南1 南2 南13 北8 北11 北12 北18

図2 トリリニアダイアグラム

優勢の判別がつかないものが3井であった。

As(III)が優勢の15井については県南部に集中しており、pHは6.7~8.6(中央値7.0)と中性であった。DOは0.1~4.9mg/Lであり、いずれも低い値を示していた。ORPは-115~138mVであり、「南5」及び「南9」を除き、負の値を示していた。T-Feは0.27~28mg/Lであり、多くの井戸が高い値を示していた。Fe(II)は<0.03~21mg/Lであり、多くの井戸がT-Feと同様に高い値を示していた。各イオン成分については、特徴的な傾向は見られなかった。これらの結果から、As(III)が優勢の井戸の多くは還元状態にあるといえる。地下水中のT-Fe及びFe(II)の濃度が高いのは、地下にある鉄鉱物がFe(II)に還元され、地下水中に溶出するためと考えられる²⁾。

一方、As(V)が優勢の16井については県北部に集中しており、pHは6.5~9.0(中央値8.0)と中性から弱アルカリ性であった。DOは1.7~8.8mg/Lであり、As(III)が優勢

な井戸と比較して高い値を示しているものが多かった。ORPは27~458mVといずれも正の値を示していた。T-Feは<0.03~0.36mg/Lと非常に低い値を示しており、Fe(II)はいずれも検出されなかった。各イオン成分では、As(III)が優勢な井戸と比較してSO₄²⁻が高い傾向を示していた。これらの結果から、As(V)が優勢の井戸の多くは酸化状態にあるといえる。

3.2 トリリニアダイアグラムによる水質組成の分類

調査井戸のイオン成分(Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻及びHCO₃⁻)の測定結果を基に作成したトリリニアダイアグラムを図2に示す。キーダイアグラム(トリリニアダイアグラム中央の菱形部分)の領域区分による調査井戸の水質区分については、領域Iは16井(47.1%)、領域IIは5井(14.7%)、領域IIIは1井(2.9%)、領域IVは5井(14.7%)、領域Vは7井(20.6%)であり、既報⁹⁾で報告した石川県全

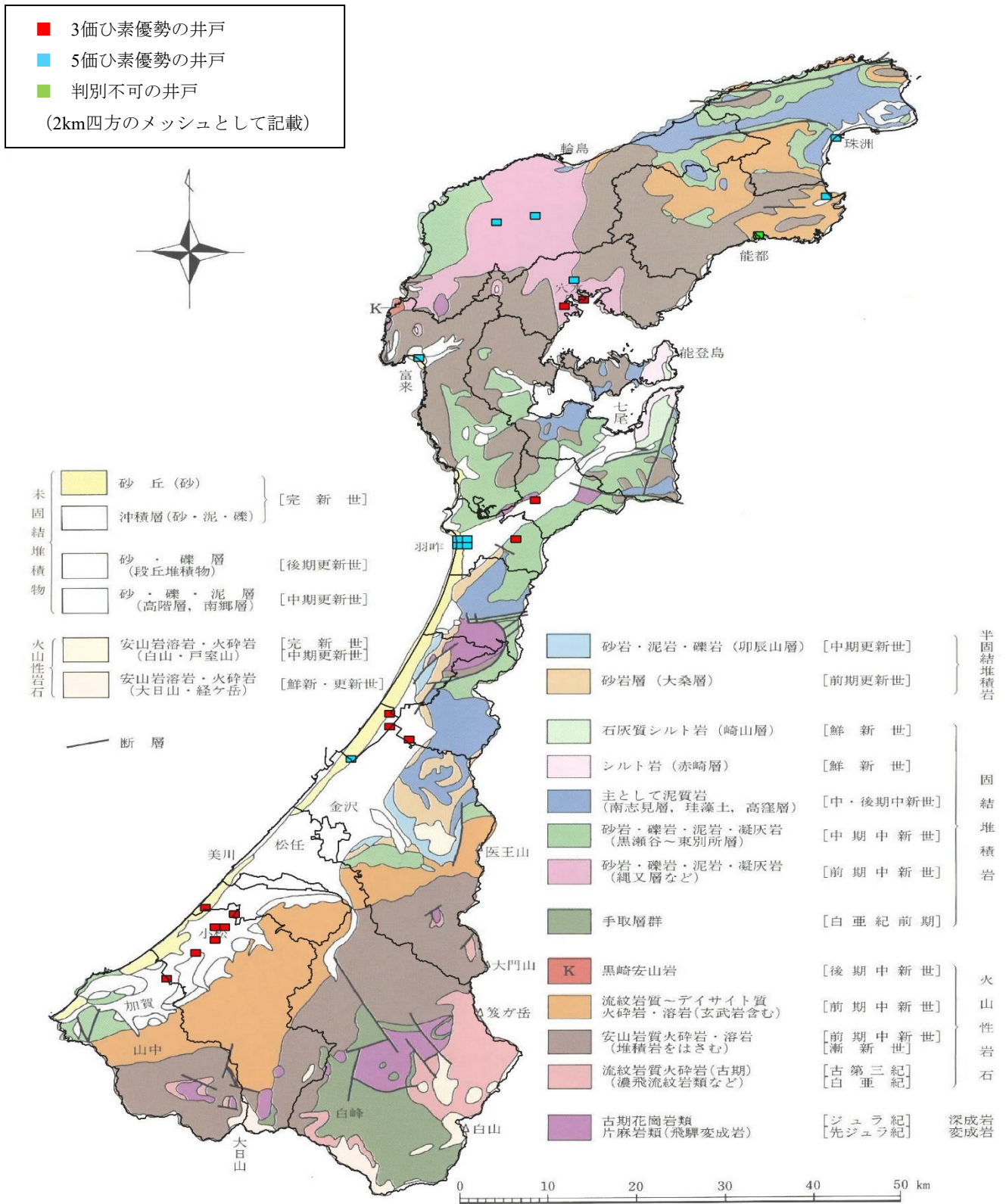


図3 石川県のひ素汚染井戸と地質分布略図

体における各領域の比率と比較して、領域Ⅱの比率が若干高く、領域Ⅳの比率が若干低い、概ね同様の結果であると考えられる。

分類した水質組成ごとに調査井戸を色分けしたものを図1に示す。ひ素汚染がある調査井戸について水質組成

の分布に目立った特徴は見られない。これらの結果より、地下水の水質組成にひ素汚染による特異性はないものと考えられる。

なお、領域Ⅰは「日本では最も一般的にみられる水質組成」、領域Ⅱは「滞留時間の長い深層地下水でよくみ

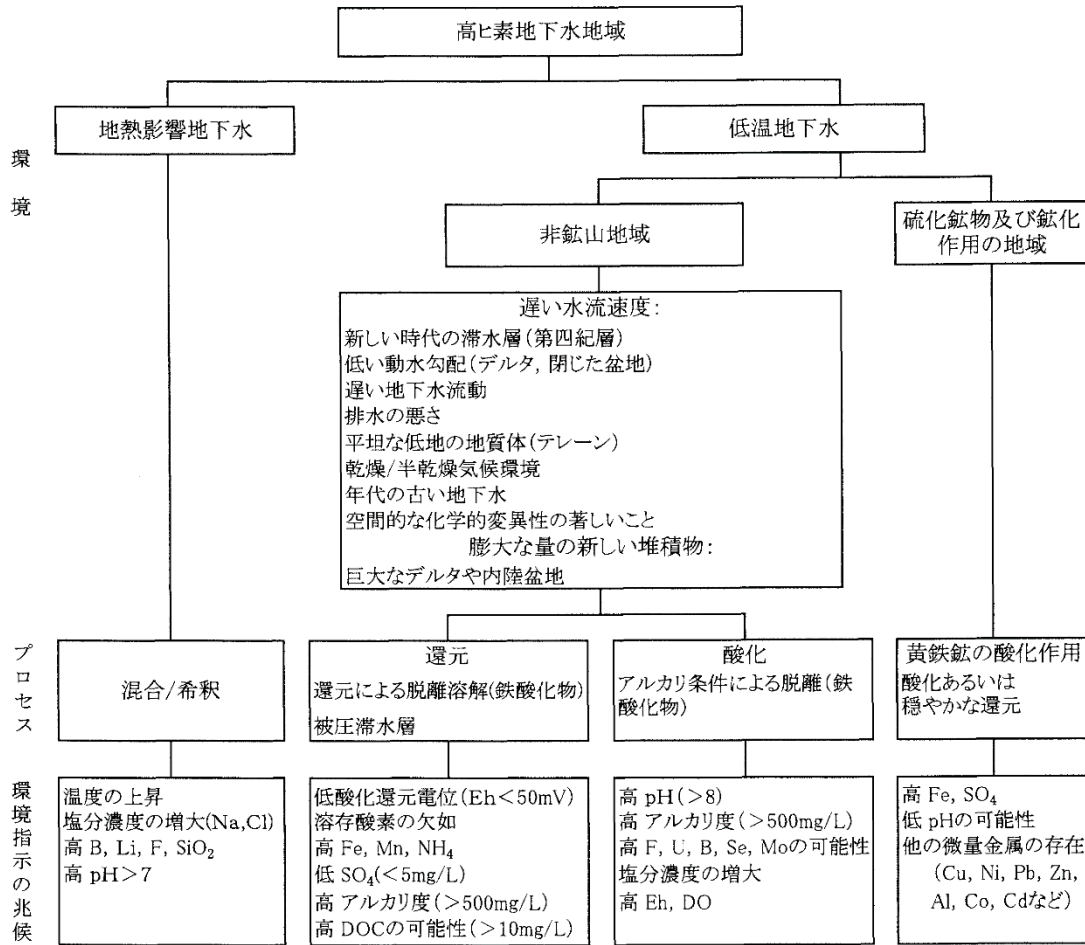


図4 高濃度のひ素を含む地下水の原因をつきとめる手助けとなるフロー図⁴⁾⁵⁾

られる水質組成」, 領域Ⅲは「熱水や化石水が含まれる水質組成」, 領域Ⅳは「海水や温泉などでよくみられる水質組成」といわれている¹⁰⁾。領域Ⅲにある北14は熱水ではないので, 化石水の可能性が高い。領域Ⅳの南3及び北19は沿岸部に近いため, 海水の影響を受けていることが考えられる⁹⁾。

3.3 地質と地下水の関係

ひ素汚染井戸のうちAs(Ⅲ)優勢のものを赤, As(Ⅴ)優勢のものを青として糸野の地質図に重ねて示したものを図3に示す。地質とひ素の関係については, 3価, 5価の優勢の関係に関して, 3価のひ素が優勢な地下水は堆積物に多く, 5価のひ素が優勢な地下水は堆積岩に多い傾向がみられた。しかし, この逆の場合もみられた。いずれにしても, 3価, 5価の優勢に地質の差はみられず, 堆積物又は堆積岩がひ素の溶出源となっていることが考えられる。

3.4 地下水ひ素汚染のプロセスの推定

「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」⁴⁾⁵⁾を図4に示す。このフロー図では4つの地下水ひ素汚染のプロセス「混合/希釈」, 「還元」

(還元による脱離溶解(鉄酸化物)), 「酸化」(アルカリ条件による脱離(鉄酸化物))及び「黄鉄鉦の酸化作用」が示されている。今回の調査結果を基に, 各調査井戸がいずれのプロセスに該当するのか推定した。

まず, 「混合/希釈」について推定した。いずれの調査井戸とも調査結果の水温が示すとおり「低温地下水」であり, 「地熱影響地下水」におけるプロセス「混合/希釈」に該当しないと考えられる。トリリニアダイアグラムによる水質組成の分類結果では, 領域Ⅲの1井は熱水ではなく化石水と考えられ, 領域Ⅳの5井はいずれも沿岸部に近い井戸であり, 温泉の影響ではなく海水の影響であると考えられる⁹⁾。

次に, 「黄鉄鉦の酸化作用」について推定した。調査井戸の地質は「3.4 地質と地下水の関係」で述べたとおりいずれも堆積物又は堆積岩であり, ほとんどの対象井戸は「非鉦山地域」に該当するものと考えられる。小松市の梯川上流には休廃止鉦山(旧尾小屋鉦山)があり, 南1~4, 6~9は梯川下流に位置していることから, 「鉦山地域」の影響が懸念されるが, SO₄²⁻が低いことから黄鉄鉦の酸化作用は生じていないと考えられる。よって, いずれの調査井戸とも「硫化鉦物及び鉦化作用の地域」にお

けるプロセス「黄鉄鉱の酸化作用」に該当しないと考えられる。

これらの結果から、いずれの調査井戸とも「非鉱山地域」における「還元」又は「酸化」のどちらかに該当すると考えられる。

「還元」及び「酸化」の詳細なメカニズムについては、島田²⁾が次のように述べている。まず「還元」に相当するメカニズムについては、『これは停滞した深層地下水において典型的に認められる現象であり、水中の酸素が有機物により消費され、次第にEhが低下(pHが中性付近では0.2V)し、極度の還元状態にある場合である。そうすると、もはや水酸化鉄鉱物は安定に存在しえなくなり、分解し2価鉄イオンが優勢になるので、吸着・束縛されていたヒ素イオンの方も必然的に水中にリリースされる。』としている。また「酸化」に相当するメカニズムについては、『酸化環境下で、水質が中性から弱アルカリ性に変化すると起こるタイプである。有機物や方解石(カルサイト)が帯水層にある場合、それらの分解に地下水中の水素イオンが消費されるので、pHが次第に上昇し水質が弱アルカリ性化する。そうすると水酸化鉄鉱物の表面電荷(プラス)は次第に弱くなり、等電点(または電荷ゼロ点, Point of zero charge. PZC)を経て、逆にマイナスに帯電するようになる。その結果、固定されていたマイナス電荷を持つヒ素イオン(オキシアニオン)は吸着から脱着に転じるために、結果的に水中のヒ素濃度は急激に上昇することになる。』としている。これらと図4のフロー図から、「還元」プロセスに該当する地下水の水質の特徴として、DO濃度が低い、ORPが低い、T-Fe濃度が高い(Fe(II)濃度が高い)、SO₄²⁻濃度が低いこと、「酸化」プロセスに該当する場合はpHが高い、DO濃度が高い、ORPが高い、Fe(II)濃度は低いことが挙げられる。

そこで、今回調査した井戸のひ素汚染プロセスを推定するために、pH、DO、ORP、Fe(II)及びSO₄²⁻の5項目を指標として用い、次の①～⑤に示す判定を行った。項目ごとに、「還元」と判定されたものを橙色、「酸化」と判定されたものを青色として色別した結果を表2に示す。

- ① pH>8の場合は「酸化」と判定
- ② DO<4mg/Lの場合は「還元」と判定
DO≥4mg/Lの場合は「酸化」と判定
- ③ ORP<50mVの場合は「還元」と判定
ORP≥50mVの場合は「酸化」と判定
- ④ Fe(II)が検出の場合は「還元」と判定
Fe(II)が不検出の場合は「酸化」と判定
- ⑤ SO₄²⁻<5mg/Lの場合は「還元」と判定

表2を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

表2 指標による地下水の酸化還元状態

井戸	優勢	■還元, ■酸化				
		pH	DO (mg/L)	ORP (mV)	Fe(II) (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
南1	As(III)	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	As(V)	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	判別不可	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

みられた。As(III)はORPが低い場合(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²⁾、As(Ⅲ)が優勢であることは「還元」の指標、As(V)が優勢であることは「酸化」の指標と捉えることができる。

改めて表2を井戸別に見ると、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」と推定できる。しかし、As(Ⅲ)優勢の南5, 9, 10, 11, As(V)優勢の南13, 北6, 14, 18, 判別不可の北15, 16, 21は「還元」と「酸化」の指標が混在しており、プロセスの推定が困難であった。

一つの地下水に「還元」と「酸化」の指標が混在する原因としては、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)が考えられる。南5, 11, 13, 北18は浅井戸であり、雨水等の混合や酸化の影響が考えられる。南10, 北15, 16は深井戸であり、ストレーナーの位置は不明であるが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が考えられる。また、貯水槽を有する採水設備を有する場合、採水設備での地下水の混合や酸化などが考えられる。

今回、調査した各井戸の地下水ひ素汚染のプロセスの推定を試みた結果、概ね、汚染のプロセスを推定することができた。しかし、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る。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) 調査井戸の調査結果、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が3井であった。As(Ⅲ)が優勢の15井については南部に、As(V)が優勢の16井については県北部に集中していた。判別不可は3井あった。
- (2) トリリニアダイアグラムによる水質組成を分類した結果、各領域に分類された調査井戸の比率は、石川県全体における各領域の比率と比較して、概ね同様の結果であり、地下水の水質組成にひ素汚染による特異性はないものと考えられる。
- (3) 地質と地下水の関係を調査したところ、As(Ⅲ)が優

勢な地下水は堆積物が多く、As(V)が優勢な地下水は堆積岩が多い傾向がみられた。堆積物又は堆積岩が地下水中のひ素の溶出源になっていると考えられる。

(4) 調査した各井戸の地下水ひ素汚染のプロセスの推定を試みた結果、概ね、汚染のプロセスを推定することができた。しかし、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る。

(5) 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。

5. 引用文献

- 1) 環境省 水・大気環境局:令和3年度地下水質測定結果. p6, 令和5年1月
- 2) 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カー, p77-115, 愛智出版, 東京都, 2014
- 3) 地下水ハンドブック編集委員会:地下水ハンドブック, p357-368, 建設産業調査会, 東京都, 1980
- 4) 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
- 5) 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
- 6) 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
- 7) 佐藤航, 野口邦雅, 吉田秀一, 牧野雅英, 安田能生弘, 石本聖:石川県内の地下水中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
- 8) 粕野義夫:石川県地質誌, p7, 石川県・北陸地質研究所, 石川県, 1993
- 9) 牧野雅英, 吉田秀一, 石本聖, 岡田真規子, 野口邦雅:石川県における地下水の水質組成(平成29年度～令和2年度). 石川県保健環境センター研究報告書, **58**, 72-74, 2021
- 10) 日本地下水学会, 水質に関する説明, <http://www.jagh.jp/content/shimin/images/wakimizu/20111002/suishitu.pdf> (2021. 6. 30アクセス)